

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**Moisés Luiz Parucker**

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE  
BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO COM PARTÍCULAS DE  
LUBRIFICANTE SÓLIDO DISPERSAS EM MATRIZ METÁLICA  
A BASE DE NÍQUEL**

Florianópolis - SC  
2008

**Moisés Luiz Parucker**

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE  
BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO COM PARTÍCULAS DE  
LUBRIFICANTE SÓLIDO DISPERSAS EM MATRIZ METÁLICA  
A BASE DE NÍQUEL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Ciência e Engenharia de Materiais da  
Universidade Federal de Santa Catarina como  
parte dos requisitos para obtenção do Título de  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein.  
Co-orientador: Prof. Dr. José Daniel Biasoli de  
Mello.

Florianópolis - SC  
2008

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE BAIXO COEFICIENTE  
DE ATRITO COM PARTÍCULAS DE LUBRIFICANTE SÓLIDO DISPERSAS EM  
MATRIZ METÁLICA A BASE DE NÍQUEL**

**MOISÉS LUIZ PARUCKER**

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE:  
*DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS*  
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

---

**Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing.**  
UFSC – Dptº. Eng. Mecânica  
Orientador

---

**Prof. José Daniel Biasoli de Mello, Ph.D**  
UFU - Dptº. Eng. Mecânica  
Co-Orientador

---

**Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr. Sc.**  
UFSC - Dptº. Eng. Mecânica  
Coordenador do PGMAT

**BANCA EXAMINADORA:**

---

**Prof. Ana Maria Maliska, Dr. Eng.**  
UFSC - Dptº. Eng. Mecânica  
(Presidente)

---

**Prof. Prof. Francisco Ambrosio Filho, Ph.D.**  
IPEN – USP  
(Relator)

---

**Prof. Lírío Schaeffer, Dr. Ing**  
UFRGS - Dptº. Eng. Mecânica  
(Membro Externo)

---

**Prof. Valderes Drago, Dr.**  
UFSC - Dptº. de Física  
(Membro)

---

**Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. Eng.**  
UFSC - Dptº. Eng. Mecânica  
(Membro)

---

**Prof. Henrique Cezar Pavanati, Dr.**  
CEFET/SC  
(Suplente)

*Feliz o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento; porque melhor é o lucro que  
ela dá do que o da prata, e melhor a sua renda do que o ouro mais fino.*

*(Provérbios, 4.14)*

*O Coração humano é um instrumento de muitas  
cordas. O perfeito conhecedor dos homens sabe fazê-  
los vibrar todas, como um músico.*

*(Charles Dickens)*

*Aos Meus Pais,*

*Lidia Birckholz Parucker e Harald Luiz Parucker (in memoriam)*

*que fortalecido pelo seu amor  
sempre pude me sentir animado e confiante;  
inclino-me com toda a gratidão.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de realização do curso de pós-graduação a nível de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, especialmente ao PGMAT do departamento de Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico.

Ao Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein, apresento meu sincero agradecimento pela sua solicitude e prestimosa colaboração no decorrer da supervisão de meus trabalhos, além da sincera gratidão em compartilhar seus conhecimentos e buscar soluções para os problemas que surgiram durante o desenvolvimento de minha pesquisa.

Ao Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello por sua inestimável colaboração no desenvolvimento e discussão das análises tribológicas.

Aos colegas Galiotto, Matheus, Ricardo, Misleine, Gisele, Henrique, Deise, Rubens, Vagner, Patrícia, Fábio, pelo ótimo ambiente de trabalho que se me ofereceu. Em especial, a Cristiano Binder, sempre prestativo e atencioso frente às atividades do laboratório.

Aos bolsistas de Iniciação Científica Paulo, Wagner, André, Felipe e Leonardo. Em especial a Felipe Gelain e Raphael Garcia da Silveira, pela grande colaboração, companheirismo e amizade que se sucederam.

A todos os demais colegas que fazem parte do PGMAT e do LABMAT, que não mediram esforços em oferecer todas as condições necessárias à realização de meu trabalho de investigação; meu muito obrigado.

Ao Prof. Dr. César Edil da Costa pela sua atenciosa colaboração e amizade, principalmente durante início do doutorado.

Às empresas EMBRACO e STEELINJET - Divisão LUPATECH , em especial aos Srs. Roberto Binder e Waldyr Ristow Jr., respectivamente, pela oportunidade de realização de parte dos experimentos nestas empresas e pela bolsa concedida.

À CAPES, pela bolsa concedida.

A Höganäs do Brasil.

Ao SENAI/SC.

A todos meus amigos, que sempre me apoiaram durante esta importante etapa de minha vida, em especial a Vânia Maria, Sérgio, Viviane, Abel, Rubens, André e Lia.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XVII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XVIII</b>
<b>CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2- REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>5</b>
2.1 A METALURGIA DO PÓ E A MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO .....	5
<b>2.1.1 A Injeção de Pós Metálicos .....</b>	<b>6</b>
2.1.1.1 Pós empregados no processo .....	8
2.1.1.2 Sistema Ligante e Mistura .....	10
2.1.1.3 Moldagem.....	12
2.1.1.4 Remoção de ligantes ( <i>debinding</i> ) .....	13
2.1.1.5 Sinterização .....	16
2.2 MATERIAIS DE BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO.....	20
<b>2.2.1 Lubrificantes sólidos .....</b>	<b>21</b>
2.2.1.1 Características dos lubrificantes sólidos.....	21
2.2.1.2 Métodos de produção .....	26
2.2.1.3 Dissulfeto de Molibdênio e Grafite .....	27
2.2.1.4 Nitreto de Boro Hexagonal.....	29
<b>2.2.2 Compósitos Autolubrificantes .....</b>	<b>32</b>
2.2.2.1 Compósitos autolubrificantes de Níquel .....	32
<b>CAPÍTULO 3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>43</b>
3.1 DESENVOLVIMENTO DE LIGA SINTERIZADA DE NÍQUEL PARA MATRIZ DO COMPÓSITO .....	44
<b>3.1.1 Matérias-primas .....</b>	<b>44</b>

3.1.2 Mistura de Pós .....	45
3.1.3 Compactação e sinterização.....	46
3.2 ESTUDO PRELIMINAR DA ESTABILIDADE/COMPATIBILIDADE	
TERMODINÂMICA ENTRE MATRIZ E ADITIVOS DE LUBRIFICANTE SÓLIDO ...	46
3.2.1 Matérias-primas .....	47
3.2.2 Preparação das misturas e compactação.....	48
3.2.3 Sinterização dos compactados das misturas de pós.....	48
3.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PRODUZIDOS POR COMPACTAÇÃO	
DE PÓS.....	48
3.3.1 Matérias-primas .....	49
3.3.2 Mistura de Pós .....	49
3.3.3 Compactação e sinterização.....	49
3.4 PREPARAÇÃO DE COMPONENTES VIA MOLDAGEM DE PÓS POR	
INJEÇÃO .....	50
3.4.1 Matérias-Primas .....	50
3.4.2 Preparação das Misturas .....	51
3.4.3 Moldagem.....	52
3.4.4 Remoção dos Ligantes .....	53
3.4.5 Sinterização .....	54
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS.....	55
3.5.1 Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura.....	55
3.5.2 Dilatometria de amostras injetadas .....	56
3.5.3 Difractometria por Raio-X .....	56
3.5.4 Medidas de densidade .....	56
3.5.5 Retração dimensional.....	57
3.5.6 Microdureza .....	57
3.5.7 Resistência à Tração.....	57
3.5.8 Ensaio de Desgaste .....	58
3.5.8.1 Ensaio de deslizamento alternado .....	58
3.5.9 Análise de Carbono Residual .....	59
<b>CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>60</b>
4.1 DESENVOLVIMENTO DE LIGA DE NÍQUEL SINTERIZADA PARA MATRIZ DO	
COMPÓSITO .....	60



4.1.1 Influência do tipo de elemento de liga e da técnica de liga utilizada sobre a evolução microestrutural e a dureza obtida na liga sinterizada .....	60
4.2 ESTUDO PRELIMINAR DA ESTABILIDADE/COMPATIBILIDADE	
TERMODINÂMICA ENTRE MATRIZ E ADITIVOS DE LUBRIFICANTE SÓLIDO ....	68
4.2.1 Níquel + Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) .....	69
4.2.2 Níquel + Nitreto de Boro Hexagonal (h-BN) .....	71
4.2.3 Níquel + Grafite (C) .....	75
4.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PRODUZIDOS POR COMPACTAÇÃO DE PÓS .....	76
4.3.1 Influência do teor de fósforo da matriz de níquel para a obtenção de compósitos Ni/h-BN .....	76
4.3.2 Influência do tipo (morfologia) de lubrificante sólido de h-BN utilizado e propriedades microestruturais e físicas obtidas .....	81
4.3.3 Influência do lubrificante sólido Grafite e propriedades microestruturais e físicas obtidas .....	88
4.4 DESENVOLVIMENTO DE LIGA DE NÍQUEL E COMPÓSITOS PRODUZIDOS VIA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO .....	92
4.4.1 Desenvolvimento da liga de níquel via moldagem de pós por injeção .....	92
4.4.1.1 Determinação da carga crítica de ligantes .....	92
4.4.1.2 Evolução microestrutural das ligas de níquel processadas por PIM .....	109
4.4.2 Desenvolvimento de compósitos de níquel via moldagem de pós por injeção .....	115
4.4.2.1 Moldagem dos componentes .....	115
4.4.2.2 Extração Química dos ligantes .....	115
4.4.2.3 Extração térmica sob fluxo de hidrogênio .....	116
4.4.2.4 Evolução da sinterização por dilatométrica .....	118
4.4.2.5 Sinterização das Amostras e Análise Microestrutural .....	121
CAPÍTULO 5- DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS .....	131
CAPÍTULO 6- SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES .....	134
CAPÍTULO 7- SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	139
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	141

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Formação de pescoço, em consequência da ligação inicial entre duas partículas onde $r$ = raio da partícula, $x$ = diâmetro do pescoço e $\rho$ = raio da curvatura do pescoço. ....	17
Figura 2.2- Tipos de transporte de material quando duas esferas de cristais simples com um contorno de grão na interface são sinterizados juntos. Percurso <i>a</i> : difusão volumétrica da superfície plana ao pescoço. Percurso <i>b</i> : difusão superficial da superfície plana do pescoço. Percurso <i>c</i> : difusão do contorno do grão, a partir do contorno de grão em direção ao pescoço. Percurso <i>d</i> : difusão volumétrica a partir do contorno de grão em direção ao pescoço.....	17
Figura 2.3- Agrupamento funcional dos lubrificantes sólidos. ....	22
Figura 2.4- Estrutura cristalina do $\text{MoS}_2$ e da grafite (SLINEY, 1991). ....	28
Figura 2.5- Orientação das lamelas de grafite e $\text{MoS}_2$ na direção do movimento relativo das faces deslizantes. ....	29
Figura 2.6- Comparativo das características dos lubrificantes sólidos.....	30
Figura 2.7- a) Variação do coeficiente de atrito com a temperatura e b) variação da taxa de desgaste com a temperatura. ....	35
Figura 2.8- Compósito com 10% m/m $\text{MoS}_2$ : a) Variação do coeficiente de atrito com a temperatura e b) variação da taxa de desgaste com a temperatura. ....	36
Figura 3.1- Corpo de prova de tração. ....	52
Figura 3.2- Tribômetro utilizado nos ensaios tribológicos de deslizamento: esquema do ponto de contato.....	58
Figura 4.1- Microdureza das ligas de Níquel geradas durante a sinterização pela homogeneização da misturas de pós contendo distintos portadores de elementos de liga. ....	61
Figura 4.2- Microdureza das ligas de Níquel utilizando portadores de liga na forma de Cromo. ....	62
Figura 4.3- Microdurezas das ligas de níquel otimizadas. ....	62

Figura 4.4- Microdureza das ligas de Níquel, variando concentração dos compostos Fe-Cr. .	63
Figura 4.5- Microdureza das ligas de Níquel, variando concentração dos compostos Fe-P. ...	63
Figura 4.6- Microestrutura das ligas Ni-Fe-Cr-P processadas pela metalurgia do pó convencional: (a) Liga Ni5%FeCr (sem presença de fósforo), (b) Liga Ni5%FeCr2%FeP (0,3% m/m P), (c) Liga Ni5%FeCr3%FeP (0,45% m/m P), (d) Liga Ni5%FeCr4%FeP (0,6% m/m P) e (e) Liga Ni5%FeCr5%FeP (0,75% m/m P). (Ataque: Marble, 100X MO)..	64
Figura 4.7- (a) Microestrutura da liga de níquel Ni5%FeCr5%FeP (0,75% m/m P), detalhe “C” evidenciando fase clara de (Fe,Ni) <sub>3</sub> P (MEV, ataque: Marble), (b) EDS da fase clara (detalhe da figura (a)).	65
Figura 4.8- Microdureza das ligas de Níquel, contendo Fe-Si como portador de liga.....	66
Figura 4.9- (a) Microestrutura da liga de Ni-Fe-Cr-P e (b) Microestrutura da liga Ni-Fe-Cr-Si.....	66
Figura 4.10- Microestrutura das matrizes de níquel com compostos não dissolvidos: (a) Carbetos, (b) Nitretos e (c) Ferro-ligas. ....	68
Figura 4.11- Morfologia das partículas de MoS <sub>2</sub> . ....	69
Figura 4.12– (a) Microestrutura do compósito Ni/MoS <sub>2</sub> evidenciando a formação de fase líquida durante a sinterização (detalhe A). (b) EDS da fase Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (região A da figura)..	70
Figura 4.13- Difratomia de Raio-X de amostra obtida pela sinterização de compactado de mistura de pó de Ni + pó de MoS <sub>2</sub> , mostrando a ausência de MoS <sub>2</sub> e a presença de Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> após a sinterização. ....	70
Figura 4.14- Morfologia das partículas de h-BN.....	71
Figura 4.15– (a) Microestrutura do compósito Ni/h-BN. As regiões escuras assinaladas pela letra “A” contém as partículas dispersas de hBN. (b) EDS da fase dispersa (h-BN).....	72
Figura 4.16- Difratomia de Raio-X do compósito Ni/h-BN. ....	72
Figura 4.17- (a) Topografia do compósito Ni/h-BN (10% v/v), (b) Microestrutura do compósito Ni/h-BN (10% v/v), (c) Topografia do compósito Ni/h-BN (30% v/v), (d) Microestrutura do compósito Ni/h-BN (30% v/v).....	73
Figura 4.18- Topografia do compósito Ni/h-BN evidenciando a presença de h-BN (a) 10% v/v de h-BN SE, (b) 30% v/v de h-BN SE, (c) 10% v/v de h-BN BSE, (d) 30% v/v de h-BN BSE e (e) EDS do compósito com 30% v/v de h-BN. As regiões descritas por “A” representam a presença de h-BN. ....	74
Figura 4.19- Morfologia das partículas de Grafite. ....	75
Figura 4.20– (a) Topografia do compósito Ni/C. As regiões escuras assinaladas por “A” representam as partículas dispersas de Grafite. (b) EDS da fase dispersa (C). ....	76

Figura 4.21- Influência da concentração de fósforo da liga na microestrutura dos compósitos com 10% v/v de h-BN: (a) Matriz com 0,3% m/m de fósforo e (b) Matriz com 0,75% m/m de fósforo. ....	77
Figura 4.22- Ligas de Ni-Fe-Cr-P: (a) liga contendo 0,3% m/m de fósforo e (b) Liga contendo 0,75% m/m de fósforo. ....	78
Figura 4.23- Esquema evidenciando formação de aglomerados durante a sinterização em fase líquida. ....	79
Figura 4.24- Microestrutura do compósito (10% v/v de h-BN) evidenciando as partículas de 2 <sup>a</sup> . fase (regiões escuras) uniformemente distribuídas na matriz. O detalhe representa o aglomerado de partículas de h-BN. ....	80
Figura 4.25- (a) Compósito Ni/h-BN contendo 10% v/v de partículas de lubrificante do tipo HCPH, (b) Compósito Ni/h-BN contendo 10% v/v de partículas de lubrificante do tipo AC6004. As regiões escuras representam a distribuição da 2 <sup>a</sup> . fase de lubrificante e porosidade. O detalhe das figuras (a) e (b) representam a morfologia das partículas de lubrificante sólido utilizadas. ....	82
Figura 4.26- Exemplos de evolução do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento com o coeficiente de atrito para as amostras dos compósitos com h-BN dos tipos HCPH e AC6004. ....	83
Figura 4.27- Exemplos de evolução do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento com o potencial de contato para as amostras dos compósitos com h-BN dos tipos HCPH e AC6004. ....	83
Figura 4.28- Densidade dos compósitos em função da quantidade de lubrificante sólido. ....	84
Figura 4.29- Variação dimensional dos compósitos em função da concentração de lubrificante sólido. ....	85
Figura 4.30- Microdureza dos compósitos em função da concentração de lubrificante sólido. ....	85
Figura 4.31- Microestrutura dos materiais compósitos obtidos por M/P: (a) 0,0% v/v de h-BN (matriz), (b) 3,0% v/v de h-BN, (c) 5,0% v/v de h-BN, (d) 10,0% v/v de h-BN, (e) 15,0% v/v de h-BN, (f) 20,0% v/v de h-BN e (g) 30,0% v/v de h-BN. ....	86
Figura 4.32- Evolução do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para a matriz de níquel e o compósito (10% v/v de h-BN). ....	87
Figura 4.33- Microestrutura dos materiais compósitos obtidos por M/P: (a) 0,0% v/v de h-BN (matriz), (b) 5,0% v/v de h-BN, (c) 5,0% v/v de h-BN e 1 % v/v de C. ....	89

Figura 4.34- Microestrutura dos materiais compósitos obtidos por M/P: (a) 0,0% v/v de h-BN (matriz), (b) 5,0% v/v de h-BN e (c) 5,0% v/v de h-BN e 1% v/v de C.....	89
Figura 4.35- Evolução do coeficiente de atrito e potencial do contato com a distância de deslizamento para dois testes realizados com compósitos contendo 5% v/v de h-BN e 1% v/v de C. ....	90
Figura 4.36- Coeficientes de atrito médios.....	91
Figura 4.37- Matéria orgânica retina no componente A-0,75: a) Topografia, b) Microestrutura e c) EDS das partículas escuras. A região “C” representa a presença de grafite.....	94
Figura 4.38- Morfologia das partículas dos pós utilizados no desenvolvimento da liga Ni-Fe-Cr-P: (a) partículas de Ni, (b) partículas de Fe-Cr e (c) partículas de Fe-P.....	96
Figura 4.39- Histograma que mostra a distribuição granulométrica (a) e curva de porcentagem acumulada (b) para o Níquel. ....	98
Figura 4.40- Histograma que mostra a distribuição granulométrica (a) e curva de porcentagem acumulada (b) para o Fe-Cr. ....	99
Figura 4.41- Histograma que mostra a distribuição granulométrica (a) e curva de porcentagem acumulada (b) para o Fe-P.....	100
Figura 4.42- Histograma que mostra a distribuição granulométrica de ligas com crescente conteúdo de portador Fe-P.....	101
Figura 4.43- Embutimento do componente da liga pré-sinterizada com 0,3% m/m de fósforo.....	102
Figura 4.44- Difrátogramas dos pós de Ni, Fe-Cr e Fe-P.....	104
Figura 4.45- Difrátogramas da liga Ni-Fe-Cr-P após extração térmica. ....	105
Figura 4.46- Difrátogramas da liga Ni-Fe-Cr-P após sinterização.....	106
Figura 4.47- Difrátogramas da liga Ni-Fe-Cr-P após extração térmica. ....	108
Figura 4.48- Difrátogramas da liga Ni-Fe-Cr-P após sinterização.....	109
Figura 4.49- Microestrutura das ligas Ni-Fe-Cr-P processadas pela moldagem de pós por injeção: (a) Liga Ni5%FeCr (sem presença de fósforo), (b) Liga Ni5%FeCr2%FeP (0,3% m/m P), (c) Liga Ni5%FeCr3%FeP (0,45% m/m P), (d) Liga Ni5%FeCr4%FeP (0,6% m/m P) e (e) Liga Ni5%FeCr5%FeP (0,75% m/m P). (Ataque: Marble, 100X MO).....	111
Figura 4.50- Microdureza aparente das ligas de níquel processadas via moldagem de pós por injeção.....	112

Figura 4.51- Microestrutura de Ligas de níquel: (a) Liga com 0,3% m/m de fósforo sinterizada a 1250 °C, (b) Liga com 0,3% m/m de fósforo sinterizada a 1150 °C, (c) Liga com 0,75% m/m de fósforo sinterizada a 1250 °C, (d) Liga com 0,75% m/m de fósforo sinterizada a 1150 °C. (Ataque: Marble, 200X MO).....	114
Figura 4.52- Variação dimensional durante ciclo de sinterização para os compósitos contendo partículas de h-BN. ....	119
Figura 4.53- Variação dimensional durante ciclo de sinterização para os compósitos contendo partículas de grafite. ....	120
Figura 4.54- Variação dimensional durante ciclo de sinterização para os compósitos contendo partículas de h-BN e grafite.....	121
Figura 4.55- Microestrutura dos compósitos contendo partículas de h-BN sinterizados a 1150 °C em isoterma de 60 minutos: (a) CB1a, (b) CB2a, (c) CB3a e (d) CB4a. (200X MO). ....	122
Figura 4.56- Microestrutura dos compósitos contendo partículas de C sinterizados a 1150 °C em isoterma de 60 minutos: (a) CB1b, (b) CB2b, (c) CB3b e (d) CB4b. (200X MO). .	123
Figura 4.57- Microestrutura dos compósitos contendo partículas de h-BN e C sinterizados a 1150 °C em isoterma de 60 minutos: (a) CB1a3b, (b) CB2a2b e (c) CB3a1b. (200X MO). ....	124
Figura 4.58- Microestrutura dos compósitos contendo partículas de h-BN sinterizados a 1150 °C em isoterma de 180 minutos: (a) CB1a, (b) CB2a, (c) CB3a e (d) CB4a. (200X MO). ....	125
Figura 4.59- Microestrutura dos compósitos contendo partículas de C sinterizados a 1150 °C em isoterma de 180 minutos: (a) CB1b, (b) CB2b, (c) CB3b e (d) CB4b. (200X MO). ....	126
Figura 4.60- Microestrutura dos compósitos contendo partículas de h-BN e C sinterizados a 1150 °C em isoterma de 180 minutos: (a) CB1a3b, (b) CB2a2b e (c) CB3a1b. (200X MO). ....	127
Figura 4.61- Evolução do coeficiente de atrito e potencial de contato para o compósito CB3b (5,0% v/v de grafite).....	129

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Características dos pós para PIM .....	8
Tabela 2.2- Requisitos do sistema ligante. ....	11
Tabela 2.3- Comparação entre os processos de extração de ligantes existentes. ....	14
Tabela 2.4- Taxa de Atrito de lubrificantes sólidos. ....	23
Tabela 2.5- Misturas de lubrificantes sólidos.....	24
Tabela 2.6- Lista de compósitos de matriz metálicas e processo de obtenção.....	27
Tabela 2.7- Coeficiente de atrito de lubrificantes sólidos. ....	31
Tabela 2.8- Propriedades de materiais compósitos. ....	37
Tabela 2.9- Compósitos autolubrificantes. ....	38
Tabela 2.10- Microdureza e Índice de desgaste de revestimentos de níquel e compósitos de Níquel/h-BN. ....	41
Tabela 2.11- Índice de desgaste de compósitos de Níquel/h-BN.....	41
Tabela 2.12- Resultados de ensaio tribológico em diferentes temperaturas do compósito Ni-P-(35% h-BN) endurecidos por tratamento térmico a 400 °C/1hora.....	42
Tabela 3.1- Características físico-químicas dos pós utilizados para o desenvolvimento de matriz de níquel. ....	45
Tabela 3.2- Características físico-químicas requeridas dos lubrificantes sólidos comerciais. ....	47
Tabela 3.3- Matriz utilizada para o desenvolvimento de compósito autolubrificante.....	50
Tabela 3.4- Composição do ligante. ....	51
Tabela 3.5- Teor da fase lubrificante na mistura dos compósitos utilizando liga Ni-Fe-Cr-P (B) como matriz.....	52
Tabela 3.6- Parâmetros de moldagem .....	53
Tabela 3.7- Condições de processamento proposta para extração térmica. ....	54
Tabela 3.8- Condições utilizadas na sinterização dos componentes. ....	54
Tabela 4.1- Variação da densidade e do tamanho de grão com a presença de fósforo. ....	65
Tabela 4.2- Propriedades mecânicas das ligas Ni-Fe-Cr-P. ....	67
Tabela 4.3- Ciclos de extração térmica. ....	93

Tabela 4.4- Teor de carbono residual (% massa) após ciclos I e II para a liga Ni-Fe-Cr-P com teores variados de fósforo.....	93
Tabela 4.5- Tamanho médio das partículas utilizadas para o desenvolvimento da liga Ni-Fe-Cr-P.....	97
Tabela 4.6- Composição química (EDS) das partículas dos constituintes da liga após ciclo de extração térmica.....	103
Tabela 4.7- Ciclo de extração térmica.....	107
Tabela 4.8– Condições utilizadas durante sinterização.....	107
Tabela 4.9- Teor de carbono residual (% m/m) para os corpos de prova após extração térmica e sinterização.....	107
Tabela 4.10- Propriedades mecânicas das ligas Ni-Fe-Cr-P processadas por PIM.....	110
Tabela 4.11- Variação da densidade e do tamanho de grão com a presença de fósforo.....	112
Tabela 4.12- Retração volumétrica média (%) e desvio-padrão para as ligas submetidas à sinterização.....	113
Tabela 4.13- Variação da densidade, tamanho de grão e microdureza Vickers em função da temperatura de sinterização.....	114
Tabela 4.14- Rendimento médio (%) após extração química.....	116
Tabela 4.15- Rendimento médio (%) após extração térmica.....	117
Tabela 4.16- Retração volumétrica média (%) e desvio-padrão para os corpos de prova submetidos à pré-sinterização.....	118
Tabela 4.17– Densidade média e desvio-padrão para os compósitos após sinterização isotérmica por 60 minutos.....	128



## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de compósitos autolubrificantes de níquel utilizando lubrificante sólido como 2ª fase. O trabalho foi dividido em 4 etapas. Na primeira etapa foi realizada o desenvolvimento de ligas de níquel sinterizadas utilizando Cr, Al, Si, P, W, Fe e C como elementos de liga, com objetivo de obter uma liga para matriz de material compósito. Foram avaliadas a microestrutura, dureza e resistência obtidas. Pós de materiais contendo os elementos de liga na forma de portadores foram previamente misturados com pós de níquel carbonila. Os melhores resultados foram obtidos quando elementos na forma de portadores de liga (ferro-ligas) de Fe-Cr e Fe-P foram utilizados, alcançando-se dureza de 400 HV e microestrutura com elevada densidade relativa (94%) para uma liga de composição Ni-Fe-Cr-P. A liga de composição Ni-Fe-Cr-Si apresentou dureza de aproximadamente 450 HV, elevada densidade relativa, porém, sem dissolução total do portador de liga Fe-Si nas condições de processamento. Em uma segunda etapa foi realizado o estudo da sinterabilidade/compatibilidade termodinâmica entre a matriz da liga de níquel e aditivos de lubrificantes sólidos (Dissulfeto de molibdênio, Grafite e Nitreto de Boro Hexagonal). Os resultados demonstraram uma estabilidade termodinâmica durante sinterização para os compósitos contendo as fases de Grafite e Nitreto de Boro Hexagonal. A presença da fase de Dissulfeto de Molibdênio possibilita a reação com matriz e formação de fase líquida de Sulfeto de Níquel e solubilização do molibdênio na matriz. Em uma terceira etapa, foram desenvolvidos compósitos contendo Nitreto de Boro e Grafite, como fase lubrificante, até percentuais de 30% v/v para o lubrificante sólido h-BN. A dureza, a porosidade residual e a microestrutura foram comprometidas quando quantidades maiores de lubrificante sólido estavam presentes na matriz, principalmente em concentrações superiores a 10% v/v. O coeficiente de atrito para os compósitos contendo Nitreto de Boro Hexagonal (10% v/v) foram de aproximadamente 0,7, e para os compósitos contendo a fase de grafite (1% v/v), foi abaixo de 0,1. Os resultados sugerem não adicionar teores maiores que 10% v/v de partículas de lubrificante sólido, para não comprometer as propriedades mecânicas do compósito. Em uma quarta etapa, foi estudado o comportamento da liga de níquel (matriz) e do compósito via moldagem de pós por injeção. Os resultados demonstraram a necessidade de maior quantidade de matéria orgânica para o desenvolvimento da massa de injeção (*feedstock*: 15% m/m de polímero) para os tipos de pós metálicos utilizados (níquel carbonila do tipo INCO 123) se comparado ao *feedstock* de ligas comerciais que normalmente utilizam uma quantidade menor de matéria orgânica (*feedstock*: 9% m/m de polímero). A maior quantidade de matéria orgânica resultou na retenção de carbono durante o processo de extração de ligantes, o que levou à necessidade da otimização do ciclo de extração térmica e sinterização. Ciclos mais lentos e a baixa temperatura promoveram a total retirada dos ligantes. A liga injetada apresentou contração de aproximadamente 50%, além de teor elevado de poros quando comparado ao material compactado, o que influenciou também na dureza aparente do material. Em seguida, foram realizados ensaios preliminares com compósitos de níquel/lubrificante sólido por injeção, variando-se o teor da fase lubrificante de 2,5 até 10% v/v de Nitreto de Boro Hexagonal, Grafite e mistura de ambos. Em função da maior quantidade de porosidade nos injetados, pouco pôde-se avaliar em relação as propriedades mecânicas. Os compósitos com fase de lubrificante sólido de grafite apresentaram melhor microestrutura, com maior grau de continuidade da matriz metálica quando comparado aos compósitos contendo como fase de lubrificante sólido o Nitreto de Boro Hexagonal.

## ABSTRACT

The goal of this study was the development of self-lubricating composite materials, using nickel matrix and self lubricating materials dispersed as second phase. This work is divided in four parts. In the first part, sintered nickel alloys are developed with Cr, Al, Si, P, W, Fe and C to obtain an specific matrix, with specific mechanical properties, evaluated by microstructural characterization, hardness and tensile test. Powders of several compound (different phases) were blended with elemental carbonyl nickel powder in order to obtain the nickel alloys by homogenization during the sintering step. Best results were obtained by mixing alloy carrier Fe-Cr and Fe-P with nickel powder, reaching 400 HV on hardness test and high relative density (94%) with Ni-Fe-Cr-P composition. The alloy composition Ni-Fe-Cr-Si showed hardness of approximately 450 HV, low-porosity microstructure, however, no total dissolution of alloy carrier Fe-Si in processing conditions. On the second part, a thermodynamics sinterability/compatibility study between the nickel alloy matrix and the self lubricating materials (molybdenum disulfide, graphite and hexagonal boron nitride) was made. This study showed great thermodynamic stability during sintering to composites containing graphite and hexagonal boron nitride (h-BN) phase. The molybdenum disulfide phase reacts with the matrix resulting in nickel sulfide liquid phase, and solid solution of molybdenum in the matrix. The third part consisted on developing composites with h-BN and graphite as lubricant phase, until 30 vol.% of h-BN. The results showed that hardness and pore content were compromised when high content of lubricant were added, specially above 10 vol.%. Friction coefficient of the composites containing h-BN (10 vol.%) were approximately 0,7, while the graphite phase (5 vol.%) composites showed friction coefficient below 0,1. Composites with lubricant concentrations below 10 vol.% were then used, because of their higher hardness and lower porosity. The fourth part of this work consisted on evaluate the behavior of the nickel alloy and the composites on Powder Injection Molding (PIM). Due to the morphology of the metals powders, specially the nickel powder, higher amounts of organic binder were needed (*feedstock*: 15 wt.%), and deeper studies about the debinding and sintering cycles were made, due to carbon retention during the process. Slower heating rates and lower temperatures lead to full debinding. PIM alloy showed about 50% shrinkage and bigger pore concentration when compared to the Powder Metallurgy alloy, which had influence on hardness. Further, preliminary nickel/lubricant composites were produced by PIM, varying lubricant concentration from 2.5 to 10 vol.% (h-BN, graphite and mixture of both). Due to higher pore concentration on PIM alloys, it was not possible to evaluate the mechanical properties of the materials. Nickel/graphite composites showed better microstructure with higher continuous metal matrix compared to Ni/h-BN composites.

## **CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO**

Ao acompanhar o ritmo acelerado do desenvolvimento tecnológico mundial e as crescentes exigências impostas ao desempenho dos materiais utilizados na engenharia, percebe-se, nas últimas décadas grande dedicação de pesquisadores ao desenvolvimento de novos materiais. As pesquisas na área de materiais visam desenvolver novos materiais para novas aplicações e elevar o desempenho dos materiais já conhecidos e em uso corrente na engenharia. Isto implica maior conhecimento da correlação entre composição química, estrutura e microestrutura e parâmetros de processamento do material, bem como, maior conhecimento das solicitações efetivamente presentes na aplicação e, por fim, no aperfeiçoamento dos processos de fabricação de materiais. O estado avançado do desenvolvimento tecnológico requer uso mais racional dos materiais, que passam então a serem projetados especificamente para cada aplicação particular, maximizando o desempenho do material para a aplicação específica. Na engenharia mecânica, por exemplo, cresce a busca pela obtenção de materiais para aplicações nas quais se requer propriedades como a resistência a altas temperaturas, baixo coeficiente de atrito e elevada resistência ao desgaste, elevada resistência à corrosão, aliado a baixo peso específico.

Atualmente, problemas de desgaste e corrosão representam perdas de 2 a 5% do PIB mundial; cerca de 35% de toda energia mecânica produzida no planeta é perdida por deficiência em lubrificação. Desta forma, manter o coeficiente de atrito baixo em materiais em contato que possuem movimento relativo entre si, é de fundamental importância não só para economizar energia, mas também para aumentar a durabilidade de peças e sistemas mecânicos, o que ainda contribui para a preservação do meio ambiente.

A forma utilizada para reduzir desgaste e atrito entre superfícies em movimento relativo é mantê-las separadas, intercalando entre elas uma camada de lubrificante. Dentre as possíveis formas de lubrificação, a hidrodinâmica é a mais utilizada. Na lubrificação hidrodinâmica, forma-se uma película de óleo que separa completamente as superfícies em movimento relativo. Deve-se salientar, porém, que o uso de lubrificantes fluidos é muitas vezes problemático, como em aplicações para temperaturas muito altas ou muito baixas, em aplicações onde o lubrificante fluido pode reagir quimicamente e quando o lubrificante fluido

pode agir como contaminante. Além disso, em situações de lubrificação limite, decorrente de paradas de ciclo, ou, em situações de impossibilidade de formação de filme de óleo, causando o contato entre as peças e, conseqüentemente, o desgaste.

A lubrificação a seco, isto é, a utilização de lubrificantes sólidos, é uma alternativa à lubrificação tradicional, pois atua semelhantemente à lubrificação hidrodinâmica que cria uma camada de lubrificante que impede o contato entre as superfícies do componente, porém, sem rompimento da camada formada, devido a algumas características usuais dos lubrificantes sólidos como baixa compressão molecular e baixo coeficiente de atrito ( $\mu$ ) intermolecular.

Recentemente, lubrificantes sólidos têm sido bastante aceitos em áreas de lubrificação problemática. Eles podem ser utilizados em extremas temperaturas, sob altas cargas e em ambientes quimicamente reativos, onde lubrificantes convencionais não podem ser utilizados.

O lubrificante sólido pode ser aplicado aos componentes de um par tribológico na forma de filmes ou camadas compósitas depositadas/geradas na sua superfície, ou ainda, incorporado ao volume do material (matriz) na forma de partículas dispersas. No caso da aplicação como filmes ou camadas específicas, quando acontece desgaste destes filmes/camadas, resulta o contato metal-metal e o prejuízo à superfície desprotegida do material pode ocorrer rapidamente, associado à dificuldade de reposição do lubrificante, oxidação e degradação. Uma forma de aumentar o tempo de vida de materiais é incorporar lubrificante sólido no seu volume, na forma de partículas dispersas ou precipitadas, gerando um material compósito de baixo coeficiente de atrito.

No caso de materiais produzidos via metalurgia do pó (M/P), ou materiais sinterizados, as partículas de pó de lubrificante sólido podem ser facilmente incorporadas ao volume da matriz na etapa de mistura ou, em casos específicos, geradas por precipitação durante a etapa de sinterização. Em operação, esse tipo de material proporciona uma fina camada de lubrificante que impede o contato direto entre as superfícies. Buchas de materiais compósitos são geralmente produzidos por metalurgia do pó, que inclui compósitos com dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) e Prata (Ag), seleneto de molibdênio ( $\text{MoSe}_2$ ) com prata ou cobre (Cu), e  $\text{MoS}_2$  com matriz ferrosa e platina (Pt). Buchas autolubrificantes à base de bronze, que contêm fase de lubrificante sólido, são produzidas e utilizadas há décadas em diversas aplicações de engenharia. No entanto, estas buchas não apresentam elevada resistência mecânica quando uma concentração volumétrica elevada (da ordem de 25 a 40 % v/v) de partículas de lubrificante sólido é utilizada para atingir o coeficiente de atrito desejado, o que também compromete o grau de continuidade da matriz metálica. Além disso, os tipos de matrizes utilizados até recentemente, não apresentam a dureza necessária para

evitar que as partículas da fase de lubrificante sólido sejam encobertas por microdeformação plástica da matriz, dificultando a manutenção de uma tribocamada pelo espalhamento do lubrificante sólido na superfície de trabalho.

Assim, no presente trabalho, busca-se o desenvolvimento de compósitos com maior resistência mecânica e dureza em relação aos existentes para aplicação como componentes mecânicos em geral, tais como engrenagens, eixos, bielas, etc. Isto requer microestrutura mais refinada e, por esta razão, será dada ênfase à utilização da técnica de moldagem de pós por injeção, por se utilizar pós mais finos e conseqüentemente favorecer o desenvolvimento de compósito com menor livre caminho médio entre as partículas de lubrificante sólido disperso na microestrutura quando comparada à metalurgia do pó tradicional.

Além disso, a moldagem de pós por injeção é um processo atrativo pela possibilidade de produção de peças em alto volume, pela flexibilidade dos parâmetros de processamento, pelo potencial para produção de peças em sistemas miniaturizados, de alta complexidade geométrica e pela elevada densidade final das peças. O crescimento da tecnologia PIM (*Powder Injection Molding* – Moldagem de Pós por Injeção) tem ocorrido fortemente nos últimos 15 anos. Indústrias como automotiva, aeroespacial, química e têxtil já utilizam ou substituem os processos de produção convencionais pelo processo PIM em projetos de componentes e sistemas, o que reduz, na maioria das vezes, os custos de produção e aumenta as propriedades dos produtos.

Neste trabalho, o desenvolvimento de compósitos autolubrificantes de matriz não ferrosa é uma alternativa tecnológica para o desenvolvimento de materiais de baixo coeficiente de atrito, que concilia as propriedades que o processo PIM possibilita com as propriedades físicas de uma matriz de níquel. A utilização de liga de níquel como matriz e a utilização de uma fase lubrificante estável e inerte como no nitreto de boro e/ou grafite é uma alternativa para produção de produtos que requerem propriedades de resistência à corrosão, oxidação e resistência à elevadas temperaturas, para manter suas propriedades mecânicas de resistência e baixo coeficiente de atrito.

Portanto, o contexto deste trabalho está relacionado com o desenvolvimento de compósitos de níquel que contém lubrificante sólido (MoS<sub>2</sub>, h-BN, grafite) disperso em volume e processado via metalurgia do pó e moldagem de pós por injeção.

## **Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo o estudo do desenvolvimento de um compósito autolubrificante de matriz metálica a base de níquel (lubrificante sólido disperso na matriz) com baixo coeficiente de atrito e resistente ao desgaste processados via compactação de pós e moldagem de pós por injeção.

## **Objetivos Específicos**

São objetivos específicos do trabalho experimental:

- Estudar a influência de elementos de liga no desenvolvimento de matriz sinterizada a base de níquel quanto à dureza e microestrutura obtida;
- Estudar a sinterabilidade, a estabilidade termodinâmica e a evolução microestrutural durante a sinterização de misturas de pós que contêm partículas de lubrificante sólido misturadas ao pó da liga a base de níquel;
- Estudar a influência do tipo de fase, do porcentual volumétrico, do tamanho de partícula e do livre caminho médio entre as partículas de lubrificante sólido dispersas na matriz em relação à dureza, à resistência à tração e ao coeficiente de atrito do material sinterizado.

A seguir, é apresentada a seqüência técnico-científica deste trabalho: Capítulo 2) Revisão da Literatura referente aos tópicos estudados, como a metalurgia do pó, moldagem de pós por injeção e materiais de baixo coeficiente de atrito; Capítulo 3) a descrição do Procedimento Experimental, Capítulo 4) a apresentação dos Resultados e Discussão, Capítulo 5) Discussão Geral dos Resultados, Capítulo 6) Considerações Finais, Capítulo 7) Sugestões de Trabalhos Futuros e finalmente, a relação das Referências utilizadas para embasamento desta tese.

## **CAPÍTULO 2- REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 A METALURGIA DO PÓ E A MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO**

O processamento de componentes sinterizados a partir de pós metálicos tem apresentado grande desenvolvimento científico e tecnológico. A metalurgia do pó é um processo de fabricação que teve seu uso consolidado e economicamente viável pela produção de determinados produtos como é o caso dos filtros metálicos, buchas autolubrificantes e metal duro. Atualmente, o maior usuário dos componentes obtidos via metalurgia do pó é a indústria automobilística, responsável por 60-70% do total produzido. Neste segmento, destacam-se as peças que fazem parte do motor, amortecedores e caixa de câmbio. Outros usuários importantes são os fabricantes de eletrodomésticos, equipamentos de escritório, armas leves, indústria aeronáutica, etc.(THÜMMLER *et al.*, 1993)

Tradicionalmente, o processo de metalurgia do pó é desenvolvido em quatro etapas básicas que são: produção de pós, mistura de pós e aditivos, compactação/moldagem (conformação/obtenção de forma) e sinterização. Na etapa de compactação ou moldagem, é estabelecida a geometria do componente, enquanto que a sinterização é responsável pela consolidação mecânica e microestrutural. Entretanto, a microestrutura resultante no material depende de todas as etapas envolvidas no processo.

Dentre as técnicas de moldagem do componente na metalurgia do pó, a compactação uniaxial em matriz é a mais praticada. Esta maneira de se dar forma ao componente apresenta algumas limitações técnicas, o que em alguns casos inviabiliza o seu uso. Dentro destas limitações pode-se citar a dificuldade de obter componentes com formas geométricas complexas, ou que necessitem de detalhes perpendiculares ao seu eixo de compactação. Outros aspectos relevantes são os gradientes de densidade que ocorrem ao longo do material compactado, em função da perda de carga na massa de pós durante a compactação, ocasionada pelo atrito entre as partículas e, ainda, a elevada porosidade residual que reduz a resistência do material.

Na tentativa de superar as limitações existentes no processo de compactação uniaxial em matriz, algumas técnicas alternativas foram desenvolvidas, como por exemplo, o forjamento a frio e a quente de pré-formas sinterizadas e a moldagem de pós por injeção.

Devido às características da metalurgia do pó para a obtenção de alta repetibilidade, tolerâncias estreitas e um bom acabamento superficial, os esforços para vencer as dificuldades foram grandes. A busca pelo desenvolvimento de processos de fabricação que permitissem a obtenção de maneira economicamente viável de componentes sinterizados com alta resistência mecânica, tornou-se uma necessidade. Isto levou ao surgimento de diferentes tecnologias de processamento de materiais a partir da metalurgia do pó convencional como laminação de pós, extrusão de pós, forjamento e a moldagem de pós.

Entre estes processos alternativos, a compactação e a moldagem de pós por injeção foram os que mais se consagraram na obtenção de componentes mecânicos. A compactação, em decorrência da acentuada melhoria obtida nas propriedades mecânicas e a moldagem por injeção, principalmente pela facilidade de obtenção de geometrias complexas onde, em geral, seriam demandadas muitas (e caras) operações de usinagem são exemplos da metalurgia do pó. De qualquer forma, ambas as alternativas de processamento propiciam a ampliação do campo da metalurgia do pó para aplicações anteriormente consideradas inviáveis, tanto por questões de propriedades mecânicas como por dificuldades de obtenção das geometrias requeridas. A moldagem por injeção de pós tem sido o método mais aceito e adequado à produção de peças pequenas e complexas (GERMAN *et al.*, 1997b).

### 2.1.1 A Injeção de Pós Metálicos

A moldagem de pós por Injeção (PIM - *Powder Injection Molding*) consolida-se no cenário mundial, principalmente, por ser um processo de fabricação de elevada produtividade que possibilita obter componentes de: geometria complexa e boas propriedades mecânicas. A geometria complexa é possível graças às características reológicas da mistura (pó-ligante) durante a etapa de injeção, as boas propriedades mecânicas são função da densidade dos componentes sinterizados que podem alcançar 99% da densidade teórica.

Para utilização de metais e materiais cerâmicos neste processo é necessária, além do próprio material particulado, a presença de componentes que possibilitem o processamento. A partir da mistura de uma determinada quantidade de pós (metálicos ou cerâmicos) e ligantes



orgânicos (polímeros, ceras e óleos) é obtida uma massa de injeção (*feedstock*) o qual tem características reológicas adequadas para promover a injeção desta massa em uma cavidade de um molde de injeção.

Após a etapa de injeção, a carga de ligantes adicionada é removida por meio de uma etapa conhecida como extração de ligantes (*debinding*), que pode ser promovida através de diversas técnicas, sendo as mais utilizadas a extração química seguida de extração térmica. Esta etapa é a mais demorada do processo e vem sofrendo diversas evoluções com o intuito de otimizar tempos e a qualidade da peça após a etapa.

Por fim, a sinterização do componente, onde ocorre a formação de contato (*necks*) e união entre os pós empregados, gerando a densificação do material e propriedades mecânicas apropriadas. Após densificação (que varia entre 95 e 99%) o componente sofre uma retração dimensional entre 15 e 22%, dependendo da liga e das condições de sinterização utilizadas (GERMAN *et al.*, 1997b). A tolerância dimensional depende principalmente de três fatores: processo de moldagem, mistura e remoção de ligantes (GERMAN *et al.*, 1997b).

Atualmente, podem ser encontrados componentes, variando em massa de 0,003 g a 17 Kg produzidos por moldagem de pós por injeção. No entanto, a maioria dos componentes produzidos tem dimensão máxima de 100 mm ou volume inferior a 100 cm<sup>3</sup> (GERMAN *et al.*, 1997b, 2001).

A moldagem de pós por injeção vem se tornando um processo de transformação altamente promissor, combinando a versatilidade e produtividade às propriedades dos materiais metálicos e cerâmicos. O mercado global de PIM movimentou 700 milhões de dólares em 2000, chegando a 1 bilhão no final de 2003. Um reflexo deste crescimento pode ser observado pelo número de publicação e de patentes relacionados com aplicações como, por exemplo, implantes ósseos, brackets ortodônticos, componentes de instrumentos musicais, armas de fogo e turbo-compressores para automóveis (OLIVEIRA, 2004). Estima-se que a indústria movimenta 400 milhões de dólares por ano com um crescimento de 22%, podendo ultrapassar 2,1 bilhões de dólares em 2010. (GERMAN *et al.*, 1997a)

O processo PIM permite produzir uma série de produtos como artigos com estreita precisão dimensional para relógios, computadores, impressoras, equipamentos de escritório, armas, engrenagens, ferramentas de corte, válvulas, implantes e próteses, equipamentos eletrônicos, abrangendo indústria aeroespacial, automotiva, indústria de defesa, de eletrodomésticos, microeletrônica, instrumentação ortodôntica e médica, entre outros (GERMAN *et al.*, 2001; KRYACHEK, 2003).

Materiais compósitos são outra grande oportunidade de processamento pela técnica da moldagem de pós por injeção. As principais ligas utilizadas atualmente são: ligas NiFe, aços inoxidáveis (17-4PH, 316L, 410 e 440C), aços ao carbono (SAE 4140, 52100) e materiais para aplicações magnéticas (50% NiFe, 80% NiFe, 50% FeCo, 49CoFe2V).

Devido a alguns projetos novos do setor automotivo, materiais a base de níquel, resistentes a altas temperaturas, tem sido estudadas, como as ligas hastelloy e Inconel 718 (BOSE *et al.*, 1997; BARTONE *et al.*, 2001; JOHNSON *et al.*, 2003).

#### 2.1.1.1 Pós empregados no processo

Os métodos de fabricação empregados na produção dos pós metálicos utilizados no processo de injeção de pós são basicamente químicos, eletroquímicos e termomecânicos e, em alguns casos, atomização. A tabela 2.1 apresenta algumas características do pó metálico empregado no processo de injeção.

Tabela 2.1- Características dos pós para PIM.

Atributos	Típico	Ótimo
Tamanho médio de partícula ( $\mu\text{m}$ )	0,5 a 25	2 a 8
Faixa de distribuição	intermediário	larga ou estreita
Densidade aparente (%)	35 a 60	acima de 40
Densidade batida (%)	50 a 65	acima de 55
Fator de forma	1,0 a 1,5	1,2 a 1,5
Ângulo de repouso ( $^{\circ}$ )	40 a 100	acima de 50

**Fonte:** GERMAN, 1993.

As características dos pós que influenciam o processamento e a qualidade final do componente sinterizado são:

- Tamanho de partícula e sua distribuição: o tamanho de partícula tem influência direta sobre todas as etapas do processo. Durante a injeção, a distribuição do tamanho de partículas altera os parâmetros de injeção (propriedades reológicas da massa de injeção) e durante a extração de ligantes, tem influência sobre a taxa de extração de ligantes. Durante a sinterização, a área superficial livre das partículas define a sinterabilidade do pó e quanto menor o tamanho de partícula, maior será a sinterabilidade do pó.

- b) Formato da partícula: a forma da partícula altera as propriedades reológicas da massa de injeção, pois ela determina a facilidade ou dificuldade do ligante (cera ou surfactante) em envolver as partículas de pó. A extração de ligantes é favorecida pela forma arredondada da partícula, porém, partículas irregulares favorecem a maior retenção de forma (controle dimensional) da peça.
- c) Área superficial livre: a área superficial do pó tem influência sobre a sinterização, pois é a superfície do mesmo onde se depositam impurezas e ocorre a formação de contatos (*necks*) durante a sinterização.
- d) Estrutura interna da partícula: afeta diretamente a etapa de sinterização, pois partículas não porosas ou outros defeitos, facilitam a sinterabilidade e obtenção de material altamente denso.
- e) Gradientes químicos: afetam igualmente a sinterabilidade, uma vez que o gradiente químico é uma forma de energia livre ( $\Delta G$ ) do sistema. As impurezas (óxidos) presentes no pó prejudicam a sinterização, dificultando a difusão devido a sua alta estabilidade termodinâmica.
- f) Interação entre partículas: a interação de partículas medida na forma de empacotamento dos pós influencia a etapa de extração de ligantes, uma vez que pós de alto empacotamento tendem a aumentar a energia necessária para que os ligantes deixem o injetado. Na sinterização, um maior empacotamento implica maior proximidade entre as partículas, o que aumenta a sinterabilidade do mesmo (distribuição mono ou bimodal). Na distribuição bimodal, as partículas menores permanecem entre as maiores, garantindo alto empacotamento. Em relação à etapa de preparação de mistura da massa de injeção, quanto menor for o tamanho de partículas do pó, maior será a homogeneidade da mistura. Desta forma, para as etapas de mistura e injeção, é desejável um pó de características monomodal.

Na moldagem de pós por injeção, a densificação é alta, da ordem de 95 a 99 % em relação à densidade teórica do material, enquanto na metalurgia do pó convencional, a densificação permanece entre 85 e 90 %. As temperaturas de sinterização são altas e favorecem trabalhar com pós de elementos químicos de elevada estabilidade de óxido, pois são termodinamicamente redutíveis em atmosferas redutoras.

### 2.1.1.2 Sistema Ligante e Mistura

O sistema ligante é um veículo orgânico temporário para auxiliar no processo de moldagem e mantém o pó homogeneamente empacotado na forma desejada até a etapa de extração de ligantes.

Existem algumas características que os ligantes devem possuir como: a) não reagir quimicamente com o pó, b) ter boa adesão ao pó, c) molhar a superfície do pó para propiciar boa fluidez à massa, d) não mudar drasticamente a viscosidade com a temperatura durante a moldagem, e) aumentar rapidamente a viscosidade durante estágio de resfriamento para manter as partículas no lugar, f) ser facilmente removível do componente, g) não produzir durante a sua decomposição produtos tóxicos (NOBREGA NETO, 2001).

O sistema ligante mais utilizado é o multicomponente, composto por termoplásticos e ceras.

Algumas características necessárias ao sistema são:

- Resistência mecânica dos componentes injetados: é garantida pelas características do polímero base, o termoplástico.
- Lubrificação: a lubrificação é necessária para promover a fluidez da massa a fim de a mesma preencher a cavidade do molde adequadamente, ao promover o molhamento da superfície das partículas de pós e garantir uma baixa resistência ao cisalhamento da massa de injeção.
- Ação surfactante: os surfactantes (agentes interfaciais) atuam como pontes entre os pós e os ligantes, garantindo contato interfacial entre ambos, além de reduzir a viscosidade da mistura e aumentar a carga sólida de massa de injeção.
- Resistência à oxidação: a resistência à oxidação faz-se necessária a fim de evitar a oxidação da massa de injeção, o que pode causar deterioração das propriedades da mesma.

A viscosidade da mistura, entre 20 e 200 Pa.s promove uma boa característica de injetabilidade sem promover uma dispersão do pó presente na mistura. Uma viscosidade adequada é alcançada utilizando-se lubrificantes de baixo peso molecular (ceras). Os polímeros termoplásticos de baixo comprimento de cadeia também favorecem a condição de boa injetabilidade, o qual é muito importante para a retração isotrópica do material, além de favorecer uma rápida extração do sistema ligante.

A tabela 2.2 apresenta os requisitos para um sistema ligante adequado para o processo PIM.

Tabela 2.2- Requisitos do sistema ligante.

Características reológicas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Viscosidade abaixo de 10 Pa.s na temperatura de injeção.</li> <li>- Baixa mudança de viscosidade com a temperatura durante a injeção.</li> <li>- Rápida mudança de viscosidade durante o resfriamento.</li> <li>- Resistente e rígido após a injeção.</li> <li>- Moléculas pequenas para preenchimento entre partículas de pós e evitar orientação durante o fluxo de injeção.</li> <li>- Mínima orientação de fluxo e alta lubricidade.</li> </ul>
Extração de ligantes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sistema multicomponente com características diferentes.</li> <li>- Não corrosivo e decomposição atóxica.</li> <li>- Baixo teor de cinzas e de impurezas metálicas.</li> <li>- Temperatura de decomposição acima das temperaturas de mistura e injeção.</li> <li>- Decomposição anterior à etapa de sinterização.</li> <li>- Remoção completa quando da obtenção de rigidez estrutural do pó.</li> </ul>
Interação com os pós	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixo ângulo de contato.</li> <li>- Estabilidade térmica durante etapas de mistura e injeção.</li> <li>- Passividade química, tanto em alto cisalhamento como em altas temperaturas.</li> <li>- Aderência ao pó.</li> </ul>
Manufatura (obtenção)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Existente e de baixo custo.</li> <li>- Seguro e ambientalmente aceitável.</li> <li>- Longo tempo de duração, baixa absorção de água e sem componentes voláteis.</li> <li>- Sem degradação em ciclo de aquecimento (reutilização).</li> </ul>

**Fonte:** GERMAN, 1997b.

A mistura consiste basicamente em unir de forma homogênea o pó metálico com a carga de matéria orgânica, tendo como resultado uma massa com características reológicas adequadas para a moldagem chamada *feedstock*. A massa de injeção deve ser uma mistura balanceada de pó e ligante e a proporção destes é fator determinante para o sucesso dos processos posteriores. O limite máximo de carga de pó admissível no ligante polimérico, acima do qual a viscosidade tende ao infinito, é determinada por carga crítica. Na carga crítica, as partículas estão tão juntas quanto possível, com máximo de contato, e com os espaços interparticulares totalmente preenchidos com ligante. Falha de preenchimento intersticial começa a surgir quando a carga sólida aproxima-se do valor crítico. Esta falha de preenchimento propicia o surgimento de força capilar entre as partículas quando submetidas às tensões de cisalhamento. Isso justifica o excessivo aumento da viscosidade quando a carga de pó ultrapassa o limite crítico. Por outro lado, se a quantidade de ligante for excessiva poderá dificultar a retenção de forma, durante a remoção do ligante, uma vez que as partículas não estão bem imobilizadas. Além disso, o excesso de ligante torna a retirada muito

demorada. Devido principalmente a estes problemas, o material de injeção deve ser preparado com uma quantidade de carga de pó que varia de 4-6% abaixo do nível crítico (GERMANN, 1994). Frequentemente, a carga sólida é expressa em percentual volumétrico e um valor máximo de 60 % é típico da PIM. A determinação da carga crítica pode ser realizada pela reometria capilar e por torque reométrico. Este último tem se mostrado como a melhor técnica para a determinação de carga crítica da mistura, ao passo que o outro é mais apropriado para a obtenção do perfil de viscosidade e grau de homogeneidade de uma mistura (HARIMA, 2003).

### 2.1.1.3 Moldagem

A moldagem (*shaping*) é semelhante à moldagem de componentes poliméricos. Pequenas diferenças são introduzidas na máquina injetora, com o objetivo de prevenir um eventual desgaste abrasivo causado pelas partículas metálicas durante injeção e para assegurar uniformidade no preenchimento do molde.

O ciclo de moldagem consiste em adequar a temperatura de cada zona de aquecimento da máquina e programar a máquina para as operações de fechamento do molde, injeção, recalque e abertura do molde.

A etapa de moldagem é responsável pela forma geométrica do componente e, do seu sucesso, depende todo o processo. Alguns defeitos como preenchimento incompleto, rechupe, trincas, empenamento, linhas de soldagem podem ocorrer quando os parâmetros de processamento não são adequados. A moldabilidade (injetabilidade) é afetada pelas características dos pós e dos ligantes, assim como pelos parâmetros de processamento utilizados durante a moldagem.

A grande liberdade geométrica e a eliminação quase que total de gradientes de densidade em produtos da moldagem de pós por injeção é possível graças ao comportamento reológico da mistura composta do pó e sistema ligante durante a injeção. Em comparação com a compactação de pós metálicos em matriz, valores maiores de densidade são encontrados em peças fabricadas via PIM, devido principalmente às características tecnológicas dos pós e também pelas temperaturas e tempos de sinterização superiores empregados.

#### 2.1.1.4 Remoção de ligantes (*debinding*)

A remoção de ligantes é uma etapa crítica do processo e é realizada após a moldagem dos componentes. As técnicas comumente usadas são: química, térmica, supercrítica, catalítica e a vácuo, sendo que necessitam de tempo elevado (podem chegar a 50 horas), além de normalmente usar solventes químicos poluentes (hexano, ácido nítrico). A tabela 2.3 apresenta algumas características, vantagens e desvantagens dos processos de extração utilizados na moldagem de pós por injeção.

Tabela 2.3- Comparação entre os processos de extração de ligantes existentes.

<b>Técnica de extração</b>	<b>Principais características</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Imersão em solvente	O componente é colocado em um solvente para extração seletiva de um ligante do sistema multicomponente via dissolução química.	O componente se mantém rígido sem reações químicas, há a abertura de uma estrutura porosa para subsequente fácil degradação do polímero.	Perigo devido ao solvente, cuidado com o manuseio e meio ambiente, requer secagem antes de aquecimento para a sinterização.
Extração supercrítica	Fluido aquecido e pressurizado acima ponto crítico para dissolver o ligante em um fluido.	Não há mudança de fase e a formação de defeitos é minimizada.	Rígido controle de temperatura e pressão, baixas taxas de extração (morosidade).
Condensação de vapor por solvente	Manutenção do injetado em vapor de solvente aquecido e permitir condensação para absorção de um ligante principal.	A baixa temperatura experimentada pelo componente diminui os defeitos e distorções.	Cuidados com o meio ambiente, saúde e toxicidade com o vapor de solvente, condensação e recobrimento, necessário secagem antes de aquecimento.
Despolimerização catalítica	Aquecimento do injetado em atmosfera contendo catalisador para continua despolimerização e retirada do ligante.	Processo rápido que trabalha tanto com seções de espessura delgadas como grandes, com excelente retenção de forma e alta automação.	Necessidade de o molde ser aquecido, possíveis riscos com ácido nítrico e seus produtos de decomposição provenientes da catálise.
Difusão controlada por temperatura	Aquecimento lento do componente em um sistema de baixa pressão (vácuo) com fluxo contínuo de gás para remoção dos produtos evaporados e fundidos.	Processo em uma etapa elimina o manuseio entre a extração de ligantes e sinterização (ciclo único).	O amolecimento do ligante permite a deformação do componente, equipamento caro, baixas taxas de extração, possível contaminação dos injetados e do forno.
Permeação controlada por temperatura	Passagem de gás sobre as peças em um aquecimento lento para contínua degradação do ligante.	Baixo custo de instalação, processo mais amplamente utilizado, não há desperdício de sólidos ou líquidos.	Pobre controle dimensional, processo relativamente lento com possibilidade de contaminação durante o aquecimento. Grande consumo de gás.
Sucção capilar	Aquecimento do injetado em um leito poroso (substrato) que absorve o ligante fundido.	Taxas iniciais altas, aplicável em uma ampla gama de polímeros, fácil controle.	Possibilidade de distorção devido aos múltiplos manuseios, problema com a disposição do ligante e separação da peça do leito.
Oxidação	Aquecimento do injetado em ar com simultânea queima do ligante e oxidação do pó para obtenção de resistência mecânica ao manuseio	Alta resistência ao manuseio após a extração de ligantes, efetiva remoção do carbono.	Baixo teor de carbono, processo lento, apenas aplicável para metais de baixa estabilidade de óxido e cerâmicos, possibilidade de reação exotérmica.

**Fonte:** Germann, 1997b.

Para reduzir o custo da extração de ligantes é necessário melhorar as taxas de extração sem geração de defeitos, além de mínima geração de poluentes. O mecanismo de degradação térmica do polipropileno é baseado na quebra sucessiva deste polímero em cadeias menores, sendo que a velocidade de extração depende da temperatura (GERMAN *et al.*, 1997b).



A tecnologia do plasma está bastante difundida na área de processamento de materiais, especialmente em tratamentos de superfície. Por outro lado, diversos estudos recentes propiciam o surgimento de novas aplicações em tal área, como o processo de extração de ligante e sinterização via plasma de componentes obtidos por moldagem de pós por injeção (NEVES, 1999). A aplicação de uma tensão contínua entre dois eletrodos, mantidos em uma atmosfera gasosa, a baixa pressão, permite a obtenção de um gás ionizado, chamado de plasma. No caso da extração térmica por plasma, uma elevada concentração de espécies químicas reativas são envolvidas, como elétrons, íons, moléculas e radicais excitados. Durante a extração, estas espécies bombardeiam a superfície do componente injetado, proporcionando o aumento da reação de degradação do polímero e diminuindo expressamente o tempo de sua degradação. Este processo é acompanhado por vácuo e utiliza um baixo fluxo de hidrogênio. A extração térmica e a sinterização, podem assim, ser realizadas em um único ciclo e no mesmo equipamento.

A extração por plasma reduz em aproximadamente cinco vezes o tempo de produção de um componente injetado em comparação com o processo convencional de extração térmica (DA SILVA *et al.*, 2006). Outra vantagem do processo é a possibilidade de componentes com alto valor agregado pelo tratamento superficial por plasma durante ou após o estágio de sinterização (PAVANATTI *et al.*, 2002).

O emprego de plasma como fonte de aquecimento para substituição de fornos resistivos convencionais durante a remoção térmica de ligante e sinterização apresenta diversas vantagens, principalmente pela possibilidade de realização destas duas etapas em um mesmo ciclo térmico (WENDHAUSEN *et al.*, 2001).

Deste então, vários trabalhos relatando a eficiência e as melhores condições de extração por plasma com objetivo de otimizar o tempo de processamento e evitar os defeitos nos injetados foram estudados por Muzart e colaboradores (MARTINS, 1999; SANTOS, 2002; SANTOS, 2004). A técnica de extração por plasma e sinterização foi recentemente implementada pela construção de reator para produzir componentes moldados por injeção em escala industrial (KLEIN, 2003a, 2003b).

### 2.1.1.5 Sinterização

Após remoção do ligante, a peça moldada por injeção, é sinterizada para adquirir a resistência mecânica final compatível com o desempenho que lhe será exigido. A peça injetada a verde, após remoção de ligante, apresenta um volume de poros que pode variar de 25 a 50%. Desta forma, durante a sinterização, a peça sofre uma retração volumétrica caracterizada principalmente pela eliminação desses poros. Segundo Zhang *et al.* (1990), a peça moldada por injeção sofre uma retração linear superior a 10%, podendo em alguns casos, atingir 30%.

A sinterização é um processo de consolidação de partículas que acontece pela transferência de massa termicamente ativada. A nível microscópico, o transporte de matéria ocorre pelo movimento de átomos das partículas ou dos grãos para a região de poros.

Pode-se dizer que no estágio inicial do processo de sinterização, ocorre o transporte de material. O mecanismo mais importante de transporte de material é o fluxo de difusão, influenciado pela existência de defeitos cristalinos no reticulado do metal. Como resultado desse fluxo difusional, cresce o contato entre as partículas e verifica-se uma ligação inicial entre elas pela formação de um pescoço (Figura 2.1). O compactado começa a apresentar boa coesão entre as partículas, embora, nesse estágio inicial, não se verifique qualquer alteração dimensional do compactado.

Como se pode verificar pela figura 2.1, há uma diferença de curvatura entre a seção correspondente ao raio “r” e a seção plana adjacente. Essa diferença de curvatura ocasiona um gradiente de concentração de lacunas (defeitos cristalinos) entre a superfície do pescoço de alta curvatura, que apresenta uma elevada concentração de lacunas e a superfície plana adjacente, que possui baixa concentração desses defeitos cristalinos. Em função dessas diferenças de concentração de lacunas entre superfícies de alta curvatura e superfícies planas, podem ocorrer dois tipos de fluxos difusionais, como a figura 2.2 mostra.

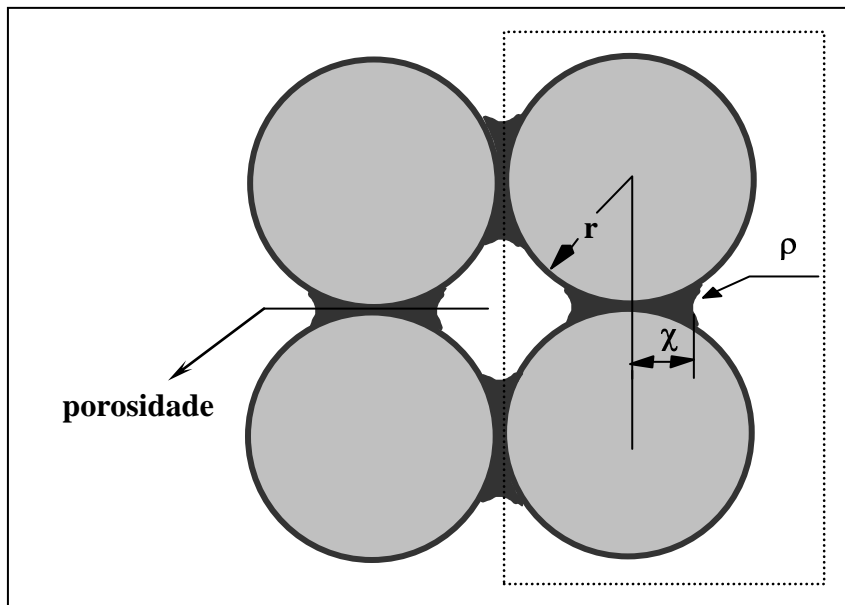


Figura 2.1- Formação de pescoço, em consequência da ligação inicial entre duas partículas onde  $r$  = raio da partícula,  $x$  = diâmetro do pescoço e  $\rho$  = raio da curvatura do pescoço.

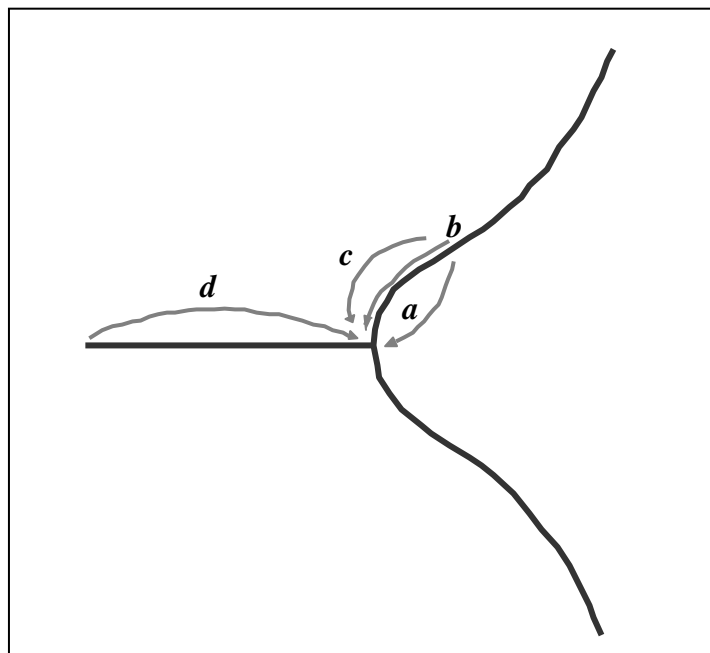


Figura 2.2- Tipos de transporte de material quando duas esferas de cristais simples com um contorno de grão na interface são sinterizados juntos. Percurso *a*: difusão volumétrica da superfície plana ao pescoço. Percurso *b*: difusão superficial da superfície plana do pescoço. Percurso *c*: difusão do contorno do grão, a partir do contorno de grão em direção ao pescoço. Percurso *d*: difusão volumétrica a partir do contorno de grão em direção ao pescoço.

Um dos tipos é a difusão de volume, que na figura 2.2 é indicado por “a”; outro é a difusão superficial, indicada por “b”. Esses dois tipos de difusão ocasionam arredondamento e esferoidização de poros irregulares num compactado. Contudo, eles não explicam por que se verifica contração a qual deveria ser representada por um decréscimo da distância entre os centros das duas partículas esféricas.

Para que haja contração, deve ocorrer um fluxo de átomos de contorno de grão ao pescoço, o que está mostrado na mesma figura por “c”, que representa a difusão do contorno de grão e pelo “d” que representa a difusão volumétrica no interior do contorno de grão em direção ao pescoço. Quando os átomos fluem do contorno de grão em direção ao pescoço, as lacunas fluem na direção contrária e são assim eliminadas no contorno do grão. Esse fato causa a aproximação dos centros das duas partículas, resultando em contração.

A teoria de sinterização cita o fato de que a principal força motora no processo de sinterização seria uma redução da energia livre do sistema. Se considerarmos a sinterização de uma material simples que não sofrerá qualquer mudança de composição, a redução da energia livre se associaria com o decréscimo da área superficial e da massa sob sinterização. Esse decréscimo da área superficial corresponde a um decréscimo na contribuição da energia livre superficial à energia total livre do sistema. Isso significa que a massa sob sinterização estaria sujeita a modificações que tenderiam a eliminar a área superficial.

Outra transformação que ocorre está relacionada com o crescimento de grão. Como se sabe, num metal denso encruado, o seu aquecimento ou recozimento produz em função da temperatura e do tempo, três mudanças estruturais distintas. A primeira - a recuperação - se relaciona com a recuperação das deformações elásticas, o que provoca um alívio de tensões, sem que se verifiquem mudanças estruturais sensíveis. De um modo geral, numa massa sob sinterização, pode ocorrer uma certa recuperação dependendo da intensidade de deformação das partículas provocadas pela compactação. A recristalização, segundo ponto, indica o início da formação de novos grãos a partir da estrutura original encruada; para que o fenômeno ocorra com intensidade numa massa sob sinterização seria necessário um alto grau de deformação plástica na massa sob sinterização. As forças motoras para a recuperação e a recristalização são associadas à redução de energia livre resultantes do rearranjo ou remoção de defeitos cristalinos, principalmente das discordâncias. No fenômeno da sinterização, a fase mais importante é o crescimento de grão, que segue imediatamente após a recristalização. Contudo, numa massa sob sinterização, o crescimento de grão é diferente dos casos convencionais. De uma forma geral, a movimentação dos contornos de grão representam uma contribuição importante no processo de crescimento de grão.

Numa massa sob sinterização, o crescimento de grão pode ser impedido pela presença de outras fases no sólido. Contudo, o interesse maior dessas outras fases está relacionado com a presença de poros. A remoção de contornos de grão dos poros significa um aumento do comprimento do contorno e, portanto, um aumento da energia livre. No momento em que os contornos de grão ficam associados aos poros, seja em consequência da sua formação original, ou do seu movimento através do sólido, eles ficam ancorados de certo modo e o movimento interior fica restringido.

É também freqüente que as partículas sejam cobertas com elementos durante a fase inicial da técnica de metalurgia do pó (mistura ou homogeneização), como impurezas ou outras ligas. Mesmo pequenas quantidades dessas substâncias podem constituir um grande obstáculo na ligação de partículas adjacentes e na formação de contornos de grão.

Outra transformação importante que pode ocorrer no processo de sinterização é a homogeneização e formação de liga, mediante mistura inicial de dois ou mais pós elementares, como exemplo, grafite e ferro. A sinterização promove a difusão no estado sólido dos átomos solutos na matriz solvente e a difusão de átomos solventes nas partículas ricas em soluto. Como resultado da homogeneização, tem-se expansão do compactado durante a sinterização ou aumento de sua densidade. Esse comportamento do compactado, em face da homogeneização, depende da capacidade e extensão de difusão das partículas do compactado, do tamanho dessas partículas, da composição média do compactado, da pressão de compactação, do teor de oxigênio dos pós de mistura e dos gases retidos nas partículas de pó.

A mistura e o trabalho mecânico durante a fabricação do pó também influenciam a cinética do processo. Uma técnica pouco correta de mistura de diferentes tamanhos de partículas e densidades, pode provocar uma mistura inadequada, aumentar as distâncias de interdifusão e exigir, em consequência, um tratamento mais prolongado de homogeneização durante sinterização.

Finalmente, a última transformação que ocorre durante a sinterização corresponde à transformação de fase. O melhor exemplo de uma transformação de fase está associado à produção de aços sinterizados. Ao sinterizar uma mistura de ferro e grafite forma-se a fase austenita. Uma vez esta formada, no resfriamento subsequente formam-se as estruturas típicas de um aço recozido, dependendo de seu teor final de carbono. Naturalmente, se não tiver ocorrido uma ligação uniforme durante a sinterização, obtém-se uma estrutura final não uniforme, onde é muito importante a temperatura de sinterização a qual, para o caso particular da mistura ferro-grafite, é geralmente em torno de 1100°C. Outro fator que influencia a

formação de fases é a velocidade de resfriamento após a sinterização, podendo-se chegar a estruturas do tipo martensítico se a velocidade for grande.

Diversos fatores, portanto, interferem na sinterização dos materiais, como atmosfera do forno, taxa de aquecimento, temperatura isotérmica de sinterização, tempo e taxa de resfriamento. As propriedades finais dos componentes sinterizados dependem diretamente de todas as condições de processamento, sendo indispensável o controle rigoroso nesta etapa do processo.

Materiais com alto ponto de fusão (em torno de 1000 °C) são geralmente empregados para fabricação de componentes via PIM (GERMAN, 1997b).

## 2.2 MATERIAIS DE BAIXO COEFICIENTE DE ATRITO

O termo material compósito refere-se ao material que possui pelo menos duas fases quimicamente distintas e insolúveis, combinadas tridimensionalmente, com uma interface claramente definida. A prática de incorporação de uma fase de lubrificante sólido dispersa em uma matriz metálica não é nova na área de materiais. Estes materiais pertencem ao grupo denominado “materiais de baixo coeficiente de atrito”.

Atrito e desgaste provêm do contato entre superfícies e o melhor método para reduzi-los é manter as superfícies separadas, intercalando-se entre elas uma camada de lubrificante.

O propósito de fornecer lubrificante ou reduzir atrito não são completamente distintos, visto que para manter o baixo atrito deve-se fornecer continuamente lubrificante. A diferença está no fato que as quantidades de lubrificantes requeridas para manter o baixo atrito do compósito são relativamente pequena, provavelmente, restrita a um filme que deva ter a espessura de somente algumas moléculas. Quando a fase dispersa na matriz do compósito atuar como lubrificante sólido, esse é disponibilizado a partir do desgaste do material e a elevada quantidade requerida para suprir um sistema de mancal deve então ser fornecida pela alta taxa de desgaste ou pelo alto teor de lubrificante no compósito, ou ambos.

### 2.2.1 Lubrificantes sólidos

Grafite (C) e dissulfeto de molibdênio são os lubrificantes sólidos mais frequentemente utilizados. O primeiro artigo publicado em jornal técnico envolvendo lubrificantes sólidos foi citado por Winer (*apud* SLINEY, 1991), descrevendo o  $\text{MoS}_2$  como lubrificante para uso em vácuo. Outros trabalhos apareceram em meados de 1940. Os mais recentes exemplos de trabalhos publicados tiveram autoria de Sliney (1974, 1982).

Sliney (1991) apresenta uma revisão sobre lubrificantes sólidos (dando ênfase histórica de 1948 a 1991) que incluem os dicalcogênios, grafite, fluoretos de grafite e poliamidas. Outros lubrificantes menos convencionais incluíam fluoretos estáveis e óxidos lubrificantes para uso em condições de extrema temperatura.

As técnicas de preparação utilizadas são pulverização, deposição física por vapor, pulverização por plasma e processos envolvendo metalurgia do pó como sinterização e pressão isostática a quente.

#### 2.2.1.1 Características dos lubrificantes sólidos

Um lubrificante sólido pode ser definido como um material que promove a lubrificação entre duas superfícies em movimento sob condição seca.

A dinâmica dos lubrificantes sólidos tem mostrado que o deslizamento nos filmes lubrificantes é acompanhado por severo cisalhamento dúctil, o que favorece um baixo coeficiente de atrito. Quando os sólidos lubrificantes apresentam estrutura cristalina onde os átomos estão empacotados um com os outros em planos espaciais extensos, levam a classificação de estruturas sólidas lamelares. As forças interatômicas atuantes agem com os átomos do mesmo plano cristalino, mas são fracas entre os átomos dos planos adjacentes. Como resultado, os planos podem escorregar um sobre os outros com relativa facilidade sem quebra, ou seja, o deslizamento ocorre por cisalhamento, preferencialmente, ao longo do plano cristalográfico. A habilidade do lubrificante sólido de formar um filme que adere fortemente entre a superfície de contato é fator importante, pois reduz a fricção e o desgaste.

A efetividade do lubrificante sólido varia consideravelmente com as condições de operação. A figura 2.3 apresenta o agrupamento funcional de alguns lubrificantes. Os grupos A e B são geralmente utilizados onde os lubrificantes líquidos são inadequados.

O grupo B e C apresenta baixo coeficiente de atrito quando submetido a altas cargas. Estas substâncias apresentam uma superfície macia com baixa resistência ao cisalhamento.

O grupo D representa as substâncias abrasivas, que apresentam alto coeficiente de atrito.

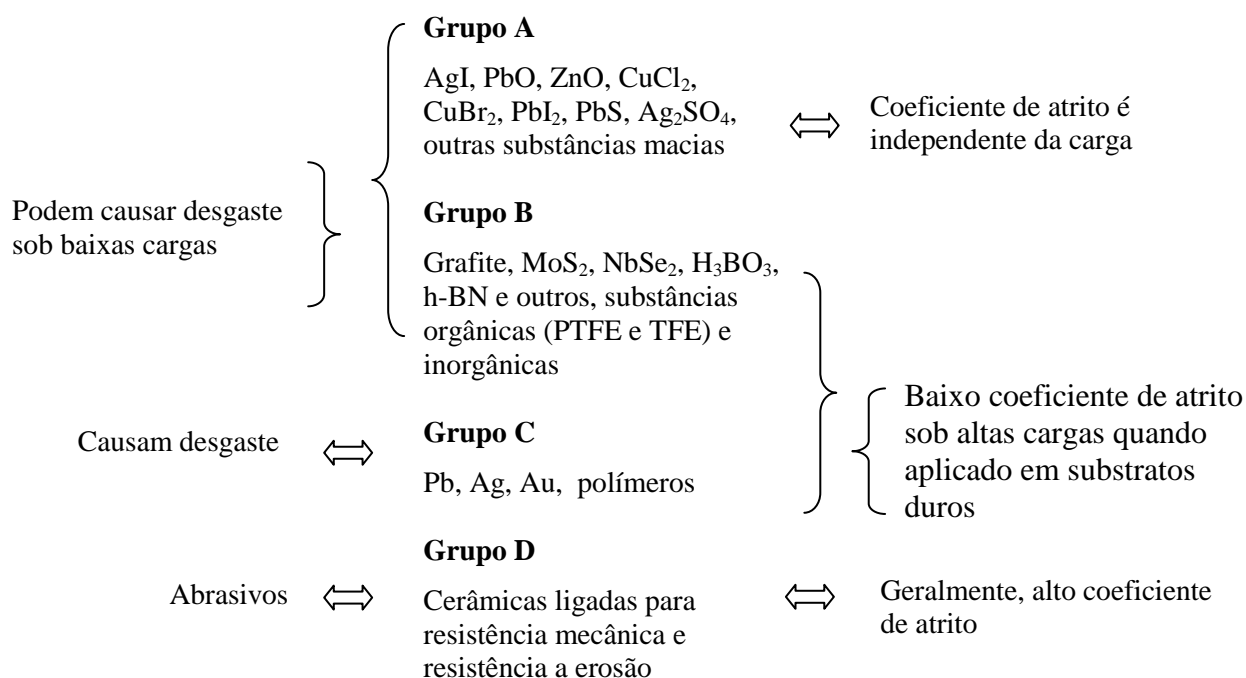


Figura 2.3- Agrupamento funcional dos lubrificantes sólidos.

**Fonte:** LUDEMA, 1996.

Embora sejam grafite e dissulfeto de molibdênio os lubrificantes sólidos mais comuns, outros lubrificantes também podem ser considerados. As tabelas 2.4 e 2.5 trazem uma revisão sobre os compostos considerados lubrificantes sólidos e algumas de suas propriedades.



Tabela 2.4- Coeficiente de atrito de lubrificantes sólidos.

Material	Carga (g)	Coeficiente de Atrito ( $\mu$ )		
		27 °C	260 °C	538 °C
Ag <sub>2</sub> Se	326	0,30-0,85	-	0,8-0,9
FiF	326	0,3-0,4	0,9	0,65-0,75
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	326	0,3-0,9	-	0,9
SrS	326	0,7-0,9	-	0,7-0,9
Tl <sub>2</sub> S	326	0,25-0,5	-	-
ZnSe	326	0,4-0,6	-	0,55-0,70
ZrN	326	0,2-0,3	-	0,55-0,75
AgI	128	1,0	1,0	1,0
Ag <sub>2</sub> S	128	0,36	-	-
Ag <sub>2</sub> Te	128	0,44	-	-
AlPO <sub>4</sub>	128	1,33	1,31	0,31-0,37
AlPO <sub>4</sub>	128	1,0	1,0	0,80
AlPO <sub>4</sub>	326	0,6	-	0,51
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	128	0,23-0,60	0,21-0,77	0,18-0,38
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	326	-	0,24-0,39	0,21-0,27
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	326	0,56-0,58	0,49-0,62	0,20-0,32
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	128	0,38	0,20	0,20
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	128	-	0,42	0,31-0,37
CdSe	128	0,23-0,83	0,58	0,27-0,38
CdS	128	0,58-1,0	0,84	0,55
CdTe	128	0,46	0,40	0,38-0,60
CoS	128	0,50-1,15	0,72	0,58
Cu <sub>2</sub> S	128	1,0	1,2	1,2
GeO <sub>2</sub>	128	0,48-0,58	-	-
InSe	128	0,46-0,60	0,41-0,60	0,60 (750F)
MoSe <sub>2</sub>	128	0,20-0,33	0,31-0,40	-
NiS	128	0,29-1,0	-	-
PbSe	128	0,40-0,67	0,25	0,25
PbS	128	0,08	0,47	0,21
PbS	128	0,30-0,68	-	0,29
PbS(I)	326	0,27-0,39	0,48	0,20
PbS	326	0,47	0,27-0,47	0,15-0,19
PbS-MoS <sub>2</sub>	326	0,16-0,38	0,18	0,37
PbS-C	326	0,20	0,29	0,21
Sb <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	128	0,21-0,36	-	-
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	128	0,38	0,21-0,49	0,49
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	128	0,31-0,80	0,35-1,0	-
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	128	0,50	1,0 (300F)	-
TiTe <sub>2</sub>	128	0,36-0,58	0,95	0,77 (670F)
TiTe <sub>2</sub>	128	0,48-0,58	0,86	0,38-0,48 (800F)
ZnTe	128	0,60-0,68	0,32-0,40	0,58
ZrCl	128	0,45	0,48-0,96	0,27
C, no. 2	128	0,15	0,18-0,22	0,50-0,60
C, no. 1	128	0,15	0,10	0,13-0,23

Fonte: CAMPBELL, 1972.

Tabela 2.5- Misturas de lubrificantes sólidos.

Material	Carga (g)	Coeficiente de Atrito ( $\mu$ )		
		27 °C	260 °C	538 °C
C	326	0,14-0,30	0,06-0,12	0,20-0,27
MoS <sub>2</sub> +7%C	128	0,20-0,25	0,11	0,22-0,56
PbS(II)	-	0,55-0,70	0,3-0,7	-
MoS <sub>2</sub> +31%C	128	0,16-0,21	0,12-0,14	0,13-0,16
MoS <sub>2</sub> +73%C	128	0,15-0,21	0,08-0,11	0,11-0,17
MoS <sub>2</sub>	326	0,34	0,10	-

Condições de teste: Carga: 326 g, Velocidade: 600 ft/min.

**Fonte:** CAMPBELL, 1972.

Os lubrificantes sólidos podem ser particularmente vantajosos sob as seguintes condições (CLAUSS, 1972):

- Carregamentos pesados: pressões extremas lançam lubrificantes fluidos para fora, entre as superfícies de acoplamento, causando muito atrito e desgaste. Utilizando-se lubrificantes sólidos lamelares, ocorre o cisalhamento mais facilmente quando os carregamentos são pesados (exatamente o contrário de lubrificação hidrodinâmica); por isso, sólidos lamelares se adaptam muito bem para pressões extremas de lubrificação.
- Baixas velocidades: em velocidades de deslizamento baixas, as impurezas nas superfícies de acoplamento tendem a penetrar os filmes hidrodinâmicos providos pelos fluidos lubrificantes, podendo desenvolver desgaste localizado.
- Operação em temperaturas extremas: óleos se tornam fluidos em elevadas temperaturas e a baixa viscosidade reduz a capacidade de carregamento dos filmes hidrodinâmicos; em adição, óleos e graxas sofrem decomposição e oxidação em elevadas temperaturas. Em baixas temperaturas, óleos tornam-se altamente viscosos e eventualmente sólidos. Lubrificantes sólidos tem melhor estabilidade térmica e não se tornam viscosos em baixas temperaturas ou evaporam em temperaturas elevadas, devido a isso, abrangem uma maior escala de utilização, de -240 até 1093° C.
- O ambiente pode expelir óleos e graxas: em lugares onde as partes operam imersas em líquidos ou exposto à chuva; lubrificantes sólidos têm a vantagem de não ser expelidos.
- Meio de operação é sujo ou abrasivo: as superfícies aderentes de óleos e graxas podem carregar partículas de poeira e agir como compostos abrasivos. Lubrificantes sólidos são geralmente superiores em aplicações insalubres, onde um completo vedamento é impraticável.

- f) Limpeza é importante: tendo em vista que lubrificantes sólidos não causam sujeira, eles são úteis onde a limpeza é importante.
- g) Manutenção inadequada: não se deve confiar em mecanismos para bombear ou recircular óleos lubrificantes ou confiar na manutenção humana.
- h) Partes inacessíveis depois da montagem ou operação: em equipamentos complexos, onde a relubrificação por óleos ou graxas não é praticável, lubrificantes sólidos podem freqüentemente prover uma permanente lubrificação local.
- i) Design deve ser simplificado: projetos podem freqüentemente ser simplificados, o que resulta numa economia de peso, tamanho e custo, pela eliminação das passagens de óleo das máquinas, reservatórios de óleos, filtros e bombas recirculatórias.
- j) Ações intermitentes envolvendo longos períodos de partes em desuso ou armazenadas: óleos e graxas podem escoar ou migrar para fora durante longos períodos sem uso. Em contrapartida, lubrificantes sólidos retêm sua lubricidade e estão imediatamente prontos quando requisitados após longos períodos de armazenamento.
- k) Equipamentos devem ser esterilizados: lubrificantes sólidos não são degradados por exposição a altas temperaturas para esterilização.
- l) A montagem de partes é difícil: lubrificantes sólidos previnem a remoção de partículas por atrito entre as superfícies de contato e o emperramento durante o processo de calibragem ou montagem justa de partes. A desmontagem também é mais fácil.
- m) Lubrificantes devem ser compatíveis com substratos não-metálicos: madeira, papel, vidro, borracha e plásticos podem ser lubrificados com lubrificantes sólidos.
- n) Condutividade elétrica ou isolamento é necessário: grafite é um excelente condutor de eletricidade, assim como um eficiente lubrificante sólido. Filmes ligados com outros sólidos inorgânicos provêm uma excelente isolamento elétrica.
- o) Radiação nuclear iria decompor outros lubrificantes: a estabilidade de radiação da maioria dos lubrificantes sólidos é muitas ordens de grandeza maior do que a dos óleos e graxas.
- p) Reações com o meio devem ser evitadas: ácidos ou bases fortes, combustíveis, solventes e oxigênio líquido são reativos com óleos e graxas, enquanto lubrificantes sólidos são utilizáveis por serem inertes a tais substâncias.

Em relação às desvantagens, lubrificantes sólidos não refrigeram. Ao contrário de óleos, lubrificantes sólidos não podem transportar nenhum calor gerado durante a operação. E também, tendo em vista os coeficientes de atrito dos lubrificantes sólidos serem baixos

(tipicamente na ordem de 0,04-0,25), eles não são tão baixos quanto aqueles providos por filmes hidrodinâmicos (tipicamente na ordem de 0,001-0,003). Entretanto, o coeficiente de atrito provido por lubrificantes sólidos pode ser menor do que os providos por óleos quando operados sob condições limites de lubrificação.

#### 2.2.1.2 Métodos de produção

Geralmente, os métodos para fabricação de compósitos de matriz metálica contendo partículas de lubrificantes sólidos são classificados em três categorias: a) metalurgia do pó, b) fundição e c) técnicas de deposição (BOOSER, 1993). Na metalurgia do pó, destacam-se as técnicas para aumentar a resistência mecânica como *Mechanical alloying* e sinterização sob pressão. A tabela 2.6 apresenta alguns compósitos selecionados e seu processo de fabricação.

Tabela 2.6- Lista de compósitos de matriz metálicas e processo de obtenção.

Matriz	Lubrificante Sólido		Técnica de síntese	Densidade (g/cm³)	Aplicações	
	Tipo	% v/v				
Ag	Grafite	5-10	PM	7,23-8,5	Contatos elétricos	
	Grafite	25	PM	5,0		
	MoSe <sub>2</sub>	20	PM			
	NbSe <sub>2</sub>	10-30	PM	7,85-9,31		
	MoS <sub>2</sub>	10-20	PM	7,63-8,92		
	WSe <sub>2</sub>	15-25	PM	9,07-9,73		
	PTFE/MoSe <sub>2</sub>	20/10	PM			
Ag10Ni	Grafite	3	PM	9,04-9,33	Contatos elétricos	
Cu	Grafite	5-20	PM	7,33-7,57		
		SCAST				
	MoS <sub>2</sub>	5-50	PM			Materiais para mancais
	PTFE/MoS <sub>2</sub>	22/8	PM			
	MoS <sub>2</sub> /WS <sub>2</sub>	10/10	PM	7,98		
	WS <sub>2</sub>	12	PM			
Cu4Sn	Cu <sub>2</sub> S/FeS	3/5	PM		Mancais para alta velocidade	
Cu60Ta	MoS <sub>2</sub> /WS <sub>2</sub>	10/10	PM	8,66		
Cu4,4Sn2Pb	Grafite	11	PM	5,50		
Cu4Zn8SN	Grafite	10	VCAST			Materiais para fácil usinagem
AlSi	Grafite	1-10	VCAST			
Al4,5Cu	Grafite	5-50	PINFIL	2,3-2,64	Mancias, pistões	
			SQCAST			
			MALLOY			
			SQCAST			
Al9Si3Cu	MoS <sub>2</sub>	1-40	SQCAST		Materiais para atrito a seco	
Al13Si1Cu	Talco	2-2,8	VCAST			
Al4,5Cu1,5M	Mica	1,38-2	VCAST			
Al	Chumbo	10-30	PM, SCAST			
Aço 304/30Ag	MoSe <sub>2</sub>	10	PM			Mancais
Ni	WS <sub>2</sub>	20-35	PM	7,52-8,31		
	CaF <sub>2</sub>	5-15	PM	6,31-7,04		
	WSe <sub>2</sub>	15-25	PM	8,04-8,46		
	MoS <sub>2</sub>	10-15	PM	7,10-7,64		

Nota: PM: Metalurgia do Pó; VCAST: *Vortex casting*; SCAST: *special casting*; PINFIL: *pressure infiltration*; MALLOY: *mechanical alloying*; SQCAST: *squeeze casting*.

Fonte: BOOSER, 1993.

### 2.2.1.3 Dissulfeto de Molibdênio e Grafite

Dentre os lubrificantes sólidos mais utilizados, destacam-se o MoS<sub>2</sub> e a grafite. O MoS<sub>2</sub> é atrativo por apresentar um coeficiente de atrito extremamente baixo em presença de diferentes materiais, velocidades de operação, temperaturas e pressões. No entanto, seu desempenho diminui na presença de umidade. Esse é o motivo pelo qual ele tem sido

utilizado como lubrificante sólido para trabalho em vácuo e em aplicações espaciais (SLINEY, 1991).

A grafite apresenta melhores propriedades como lubrificante sólido, quando em presença de umidade. O vapor de água é um componente necessário para evidenciar o efeito lubrificante da grafite. A adsorção de água reduz a energia de ligação entre os planos hexagonais da grafite, a um nível menor do que a energia de adesão entre a grafite e o substrato. Pelo fato de o vapor de água ser um requisito para a lubrificação, a grafite não é um lubrificante sólido efetivo em vácuo. Em atmosfera oxidante, a grafite é efetiva em altas temperaturas de até 550°C e pode suportar picos de temperaturas mais elevadas. A grafite é caracterizada por dois grupos principais: natural e sintética. A grafite sintética é um produto de sinterização a alta temperatura e é caracterizada por sua alta pureza (99,5 – 99,9% C). A grafite natural é um produto de mineração. A qualidade da grafite natural varia como resultado da qualidade do próprio minério e de seu processamento pós mineração. O produto final é a grafite com um teor de C de 96 – 98% e outros elementos como S, SiO<sub>2</sub> e cinzas. Quanto maior o teor de grafite e o grau de grafitização (alta cristalinidade), melhor o efeito lubrificante e a resistência à oxidação. Para aplicações onde uma menor lubricidade é suficiente, mas se deseja um maior efeito isolante térmico, a grafite amorfa é uma escolha adequada (80%C).

A figura 2.4 apresenta a estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub> e da grafite.

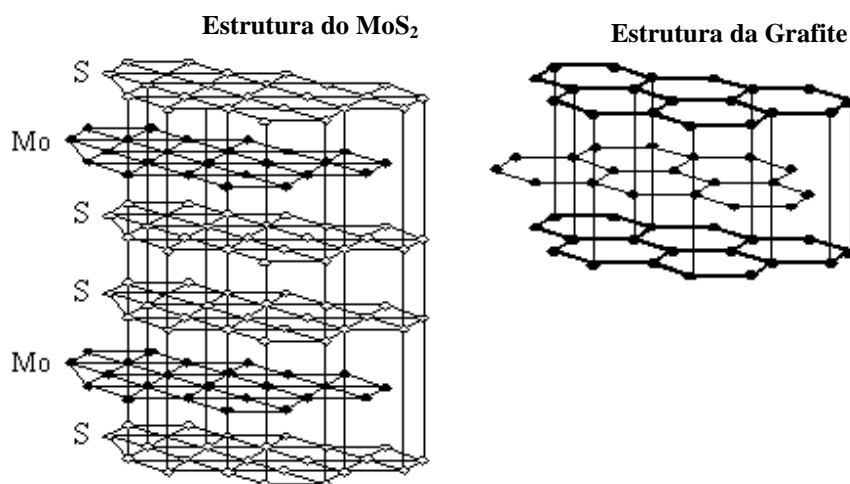


Figura 2.4- Estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub> e da grafite (SLINEY, 1991).

Como mencionado anteriormente, as características lubrificantes da grafite e do  $\text{MoS}_2$ , são decorrência da sua estrutura lamelar. Essas lamelas orientam-se paralelamente à superfície, na direção do movimento, conforme esquema mostrado na figura 2.5.

**Orientação das partículas lubrificantes após início do deslizamento**

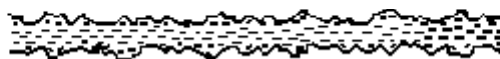


Figura 2.5- Orientação das lamelas de grafite e  $\text{MoS}_2$  na direção do movimento relativo das faces deslizantes.

Mesmo entre superfícies estacionárias altamente carregadas, a estrutura lamelar é capaz de prevenir o contato entre ambas. Na direção do movimento, as lamelas cisalham umas sobre as outras e resultam em redução do coeficiente de atrito. Grandes partículas de grafite apresentam melhor desempenho em superfícies rugosas com movimento relativo a baixa velocidade. Partículas menores apresentam melhor desempenho em superfícies de menor rugosidade com movimento relativo a maiores velocidades.

#### 2.2.1.4 Nitreto de Boro Hexagonal

Nitreto de boro hexagonal é um pó macio, branco, lubrificante, com características únicas que o faz atrativo em substituição da grafite, dissulfeto de molibdênio e outros lubrificantes sólidos inorgânicos. Com sua propriedade de aderência superior e estabilidade térmica, o BN apresenta uma oportunidade para a formulação de novos lubrificantes sólidos para aplicação onde os lubrificantes sólidos convencionais são ineficientes ou não apresentam a performance desejada. O BN apresenta habilidade de lubrificação em aplicações que requerem baixas e extremas temperaturas, tanto quanto extremas pressões. É inerte quimicamente, apresenta excelentes propriedades de isolamento elétrico e mantém suas propriedades sob vácuo, diferente da grafite.

O BN é um material refratário (estável e resistente ao aquecimento) e com propriedades físico-químicas comparáveis com a grafite. Porém, diferentemente da grafite, o BN não ocorre naturalmente na natureza. Ele é tipicamente sintetizado pela reação de óxido

de boro ou ácido bórico com derivados de uréia e amônia, em temperaturas de ordem de 800 a 2000 °C.

As estruturas cristalinas comuns do BN são a cúbica e hexagonal. O Nitreto de boro cúbico (c-BN) é semelhante ao diamante, de característica abrasividade e dureza; e o nitreto de boro hexagonal é semelhante à grafite, de característica lubrificante e mole.

Os pós de h-BN apresentam as mesmas características encontradas nos lubrificantes sólidos como grafite e MoS<sub>2</sub>. Dentre estas características, incluem-se a estrutura cristalina, baixa resistência ao cisalhamento, aderência do filme lubrificante, baixa abrasividade, e estabilidade termodinâmica (SLINEY, 1991). Em muitos casos, o h-BN excede o nível de performance dos lubrificantes sólidos convencionais, particularmente quanto à estabilidade térmica e aderência.

A habilidade de reter lubrificante a alta temperatura é uma importante característica do h-BN. O BN tem oxidação inicial à temperatura de aproximadamente 850 °C até 1000 °C. Outros lubrificantes sólidos como a grafite e o dissulfeto de molibdênio apresentam maior coeficiente de atrito (perda de lubricidade) entre temperaturas de 400 e 500 °C. A figura 2.6 apresenta as mudanças no coeficiente de atrito em função do aumento de temperatura em ar, para a grafite, dissulfeto de molibdênio e h-BN.

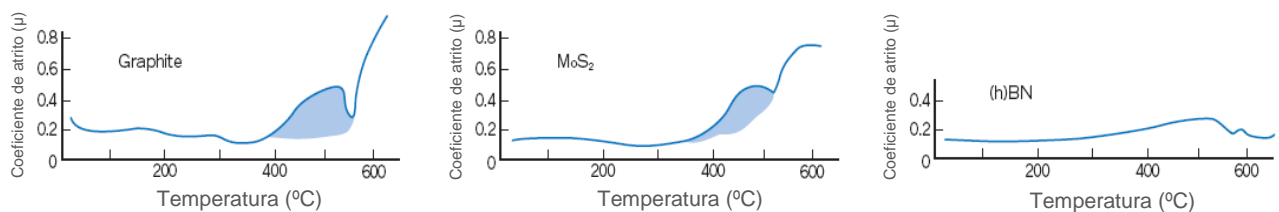


Figura 2.6- Comparativo das características dos lubrificantes sólidos.

**Fonte:** LELONIS *et al.*, 2003.

A tabela 2.7 apresenta alguns resultados de testes de lubricidade realizados pela NASA (CAMPBELL, 1972) em materiais termicamente estáveis. Nitreto de boro hexagonal apresenta-se favorável em relação aos demais lubrificantes e apresenta o menor coeficiente de atrito a alta temperatura.



Tabela 2.7- Coeficiente de atrito de lubrificantes sólidos.

Material	Coeficiente de atrito ( $\mu$ )	
	Temperatura Ambiente	232 °C
BN	0,3	0,15
CdCl <sub>2</sub>	0,6	0,17
CrCl <sub>3</sub>	0,2-0,3	-
PbF <sub>2</sub>	0,6	0,6
MnCl <sub>2</sub>	0,35	0,17
NiCl <sub>2</sub>	0,45	0,19
SnS <sub>2</sub>	0,9-0,45	-
SnO	0,95+	-
SnS	0,95+	0,63
Ta <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1,15	-
TiC	0,55	-
TiS <sub>2</sub>	0,7	0,6
WS <sub>2</sub>	0,7-1,6	0,2

Fonte: CAMPBELL, 1972.

Nas aplicações industriais, materiais cerâmicos e compósitos intermetálicos apresentam nitreto de boro em suas formulações com objetivo de melhorar a performance dos sistemas. Pode-se citar SiC/BN, TiB<sub>2</sub>/BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BN, AlN/BN, ZrO<sub>2</sub>/BN e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BN (LELONIS *et al.*, 2003).

O BN traz uma série de benefícios aos sistemas lubrificantes e pode ser resumido da seguinte forma:

- Baixo coeficiente de atrito;
- Alta estabilidade térmica e química frente aos demais lubrificantes;
- Alta condutividade térmica que proporciona dissipação de calor e reduz o superaquecimento localizado; combinado com excelentes propriedades dielétricas;
- Alta carga de carregamento faz com que o BN possa ser utilizado em condições extremas de pressão ou vácuo;
- Baixa expansão térmica minimiza geração de forças internas em aplicações sob altas temperaturas;
- A coloração branca do BN proporciona característica de limpeza aos sistemas lubrificantes.

### 2.2.2 Compósitos Autolubrificantes

Compósitos autolubrificantes são utilizados para aumentar o tempo de serviço de máquinas e equipamentos onde óleos e graxas não podem ser utilizados. Como exemplo, compósitos de matriz metálica, que contém lubrificantes sólidos para aplicações em altas temperaturas e condições de vácuo, são produzidos por metalurgia do pó. Compósitos que utilizam materiais refratários como Ta, W, Mo, Nb e lubrificantes sólidos vem sendo pesquisados. Portanto, estes tipos de compósitos são difíceis de ser obter, devido ao complexo processo de produção e aos altos custos envolvidos nas matérias primas. Porém, o níquel, por apresentar um baixo ponto de fusão, pode ser utilizado em substituição dos metais refratários para fabricação de compósitos autolubrificantes de Níquel/MoS<sub>2</sub> (WANG *et al.*, 1996).

A necessidade por compósitos autolubrificantes para uso em altas temperaturas com excelentes propriedades tribológicas e alta resistência mecânica, tem levado a busca de novos lubrificantes sólidos para aplicações em temperaturas elevadas. Os usuais compósitos autolubrificantes para aplicação em altas temperaturas podem ser classificadas em dois grupos: i) o primeiro grupo contém lubrificantes sólidos, como CaF<sub>2</sub>, PbO, etc. Estes lubrificantes sólidos são efetivos na redução da atrito e desgaste, podendo-se obter boas propriedades tribológicas. ii) o segundo grupo contém elementos ativos, como enxofre. O enxofre pode formar sulfetos metálicos durante processamento ou deslizamento. Portanto, a redução na resistência mecânica dos compósitos devido à adição de elementos lubrificantes ou elementos ativos são comuns. Desta forma, o balanceamento entre as propriedades tribológicas e a resistência mecânica dos compósitos devem ser levados em consideração quando ambas as propriedades específicas são requeridas (LU *et al.*, 1998)

#### 2.2.2.1 Compósitos autolubrificantes de Níquel

Sliney (1966) desenvolveu ligas porosas de níquel e níquel-cromo impregnadas com eutéticos de fluoretos de cálcio e bário, posteriormente a tentativas em adicionar lubrificante sólido em volume por meio da técnica da metalurgia do pó, o que resultou em resistência mecânica limitada em compósitos com quantidades crescentes de lubrificante. O compósito impregnado, assim desenvolvido, em comparação com filmes de fluoretos depositados sobre

substratos metálicos densos, apresentou maior coeficiente de atrito, porém, maior tempo de vida em serviço e sem problemas quanto ao comportamento mecânico.

Wang *et al.* (1996) realizou um estudo do efeito do lubrificante sólido  $\text{MoS}_2$  nas propriedades tribológicas de compósitos autolubrificantes de  $\text{Ni/MoS}_2$  em função da temperatura (23 a 550 °C). Várias composições com  $\text{MoS}_2$  foram preparadas (20, 40, 60 e 80% m/m) e os compósitos de  $\text{Ni/MoS}_2$  foram testados tribologicamente pelo método *Pin-on-disk*. Foi observado que à temperatura ambiente, ao aumentar o conteúdo de  $\text{MoS}_2$ , o coeficiente de atrito e o desgaste diminuem até o percentual de 60% m/m. O coeficiente de atrito dos compósitos com 60 e 80% m/m de  $\text{MoS}_2$  permanecem relativamente baixos, na ordem de 0,03-0,08 em temperaturas entre 100-300 °C. Ao aumentar a temperatura próxima a 400 °C, o coeficiente de atrito de ambos os compósitos aumentam para 0,1. Os resultados preliminares mostraram que o coeficiente de atrito e o desgaste foram altos para os compósitos com 20% m/m de  $\text{MoS}_2$  a temperatura ambiente e para os compósitos com 40% m/m de  $\text{MoS}_2$  a 250 °C. Ao aumentar o conteúdo de  $\text{MoS}_2$ , o coeficiente de atrito e o desgaste decrescem para os compósitos que contêm 40 – 80% m/m de  $\text{MoS}_2$  a temperatura ambiente e 60 – 80% m/m de  $\text{MoS}_2$  sob 250 °C. Quanto ao filme de lubrificante formado, ao aumentar a temperatura dos ensaios de desgaste, a área de superfície coberta pelo filme decresce, logo, não protegendo a superfície de deslizamento do desgaste. O compósito com 60% m/m de  $\text{MoS}_2$  apresentou um filme com homogênea cobertura superficial à temperatura ambiente e a 550 °C, o coeficiente de atrito e desgaste aumentaram ao diminuir a cobertura do filme formado. No caso do compósito com 80% m/m de  $\text{MoS}_2$ , não apresentou bons resultados tribológicos à temperatura ambiente, porém entre 250 e 500 °C apresentou menor coeficiente de atrito e desgaste.

No estudo realizado por Wu *et al.* (1997) quatro compósitos autolubrificantes de  $\text{Ni/MoS}_2$  com concentrações variadas de  $\text{MoS}_2$  (20, 40, 60 e 80% m/m) foram produzidas por compactação a quente. Foi avaliada a resistência ao desgaste dos materiais produzidos em temperatura ambiente e sob 250 °C. Foi observado que as propriedades do compósito variam de acordo com as características de formação do filme lubrificante superficial. Quanto maior o teor de  $\text{MoS}_2$  presente na liga, maior a integridade do filme lubrificante formado, resultando no decréscimo linear do coeficiente de atrito e desgaste. Porém, quando o teor de lubrificante é maior que 60% m/m, ocorre uma descontinuidade do filme lubrificante e as propriedades autolubrificantes caem drasticamente. Torna-se necessário, portanto, determinar o teor equivalente de lubrificante que proporcione um homogêneo e contínuo filme lubrificante na

superfície de contato e que as propriedades mecânicas do compósito proporcionem a suficiente integridade para não causar um decréscimo nas propriedades lubrificantes do filme.

Um filme lubrificante estável não pode ser formado até que seja incorporada uma quantidade suficiente de lubrificante sólido no compósito, porém, uma crescente quantidade de lubrificante sólido incorporado na matriz tende a reduzir as propriedades mecânicas do compósito e conseqüentemente, aumentar o coeficiente de atrito e desgaste. Neste estudo, foi verificado que o teor de 60 % m/m de lubrificante sólido apresenta melhor resultado de resistência ao desgaste em temperatura ambiente. Deve-se observar aqui, que quantidades pequenas de lubrificante sólido (20 e 40% m/m) produzem ilhas isoladas de filme lubrificante, resultando na ineficiência do compósito autolubrificante. Em temperatura de 250 °C, o compósito com 60% m/m de lubrificante sólido apresenta menor desgaste (devido à oxidação parcial do MoS<sub>2</sub> a alta temperatura durante o processo de atrito), porém, o menor coeficiente de atrito é observado no compósito com 80% m/m de lubrificante sólido, formando um filme muito melhor nesta temperatura comparada à temperatura ambiente (WU *et al*, 1997).

Conforme os autores WU *et al.* (1997), este fato pode estar relacionado à: i) resíduo de MoS<sub>2</sub> devido sua parcial oxidação, formando eficiente filme lubrificante e ii) dessorção de gases úmidos. Foi observado que o coeficiente de atrito e o desgaste estão relacionados com a formação de filmes sólidos na superfície de deslizamento. Quanto mais coesivo este filme, menor o coeficiente de atrito e o desgaste. Os filmes de MoS<sub>2</sub> formados na superfície de deslizamento possuem os planos basais (0001) paralelos à superfície, cuja textura aumenta as propriedades tribológicas do compósito.

Dangsheng (2001), avaliou os resultados obtidos de uma liga de Ni-Cr contendo MoS<sub>2</sub> e elementos endurecedores (Al, Mo, Ti, B) sob temperaturas de 20 a 600 °C. Misturas com adição de 0, 2, 4, 6, 10, 15 e 20% m/m de MoS<sub>2</sub> foram adicionados à liga Ni-Cr. As condições de processamento utilizadas foram compactação a quente sob vácuo, 8,5 MPa e aquecimento de 1250 °C/20 minutos. Os ensaios de atrito e desgaste foram realizados em tribômetro para altas temperaturas, *pin-on-disk*, utilizando-se como pino a liga Ni-Cr e contra-material, disco de aço rápido. Quanto ao efeito da adição de MoS<sub>2</sub> à liga, foi observado diminuição da densidade e dureza. Em relação às propriedades de atrito e desgaste, houve uma tendência na diminuição do coeficiente de atrito com o aumento da quantidade de MoS<sub>2</sub>, até teores de 10% m/m (Figura 2.7). Os resultados mostram que a adição de 10% m/m de MoS<sub>2</sub> proporciona excelente lubrificação e propriedades de resistência ao desgaste em condições de extremas temperaturas e cargas (Figura 2.8). A adição de Mo, Al, Ti e B

possibilitam o endurecimento da liga por solução sólida e formação de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  e  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ . Observou-se, porém, que a adição de  $\text{MoS}_2$  possibilita a formação de sulfetos de  $\text{Cr}_x\text{S}_y$ ,  $\text{MoS}_2$  e  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  presentes na liga, cujos sulfetos são estáveis a  $300^\circ\text{C}$ . À alta temperatura, estes sulfetos formam uma camada vítrea de óxidos na superfície de desgaste, que contribuiu para a redução do coeficiente de atrito. A dureza da superfície da camada de óxido é maior do que a da matriz, o que proporciona resistência ao desgaste da liga a alta temperatura. Os melhores resultados foram obtidos com liga contendo 10% m/m do lubrificante.

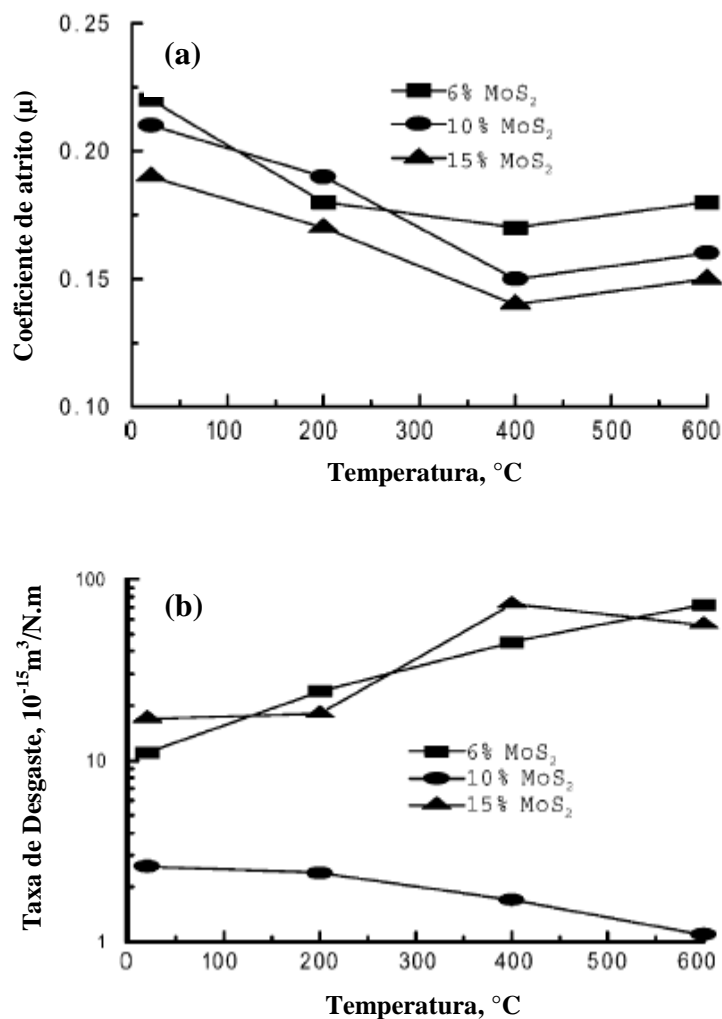


Figura 2.7- a) Variação do coeficiente de atrito com a temperatura e b) variação da taxa de desgaste com a temperatura.

Fonte: DANGSHENG, 2001.

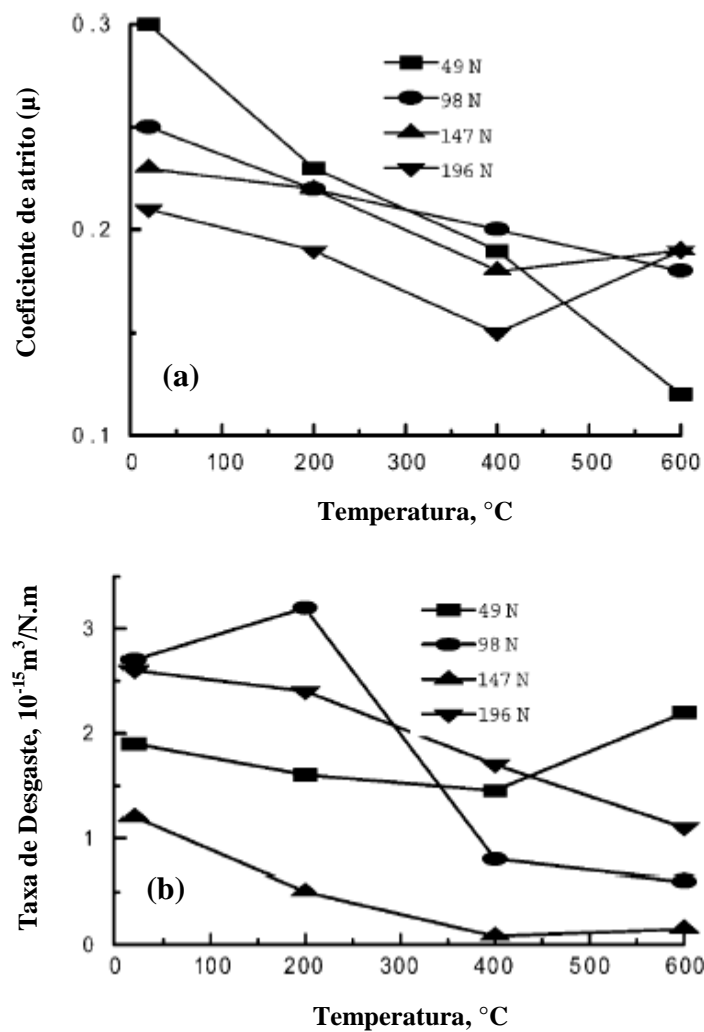


Figura 2.8- Compósito com 10% m/m  $\text{MoS}_2$ : a) Variação do coeficiente de atrito com a temperatura e b) variação da taxa de desgaste com a temperatura.

Fonte: DANGSHENG, 2001.

Em outro trabalho realizado por Liu *et al.* (2000), foi avaliado o efeito do  $\text{MoS}_2$  nas características tribológicas de um compósito autolubrificante de níquel. Uma liga de Ni-20Cr com diferentes adições de  $\text{MoS}_2$  foi estudada e os resultados demonstraram melhores propriedades de atrito e desgaste em compósitos com 20% m/m de  $\text{MoS}_2$ . Durante compactação à quente,  $\text{MoS}_2$  decompõem-se ao reagir com cromo da liga e produz compostos de  $\text{Cr}_{xy}$  ( $x/y=2/3$  a 1), resultando em fase macia ou fase líquida durante alta temperatura, que auxilia na lubrificação e proporciona menor coeficiente de atrito.

A tabela 2.8 apresenta um grupo de materiais compósitos em que foram incorporados dicalcogênios. Típicos produtos produzidos por estes compósitos incluem mancais de rolamento, buchas, base de válvulas, engrenagens, buchas de motores, anéis de contato e contatos elétricos.

Tabela 2.8- Propriedades de materiais compósitos.

Composição % m/m	Densidade g/cm <sup>3</sup>	Coeficiente de Atrito ( $\mu$ )	Dureza Rockwell	Temperatura, °C	
				Vácuo	Ar
90-10 Ni-WS <sub>2</sub>	7,82-8,31	0,12-0,20	B90-110	538	349
80-20 Ni-WS <sub>2</sub>	7,72-8,14	0,08-0,15	B85-105	538	349
65-35 Ni-WS <sub>2</sub>	7,52-7,94	0,05-0,12	B75-95	538	349
95-5 Ni-CaF <sub>2</sub>	7,35-7,76	0,30-0,40	B60-70	649	649
90-10 Ni-CaF <sub>2</sub>	6,67-7,04	0,28-0,35	B65-80	649	649
85-15 Ni-CaF <sub>2</sub>	6,31-6,66	0,28-0,33	B70-85	649	649
90-10 Ni-CbSe <sub>2</sub>	7,69-8,12	0,12-0,20	B90-110	649	349
80-20 Ni-CbSe <sub>2</sub>	7,38-7,69	0,08-0,18	B85-105	649	349
85-15 Ni-WSe <sub>2</sub>	8,02-8,46	0,11-0,20	B110-120	649	349
75-25 Ni-WSe <sub>2</sub>	8,04-8,48	0,09-0,17	B95-105	649	349
90-10 Ni-MoS <sub>2</sub>	7,24-7,64	0,08-0,15	B70-80	339	339
85-15 Ni-MoS <sub>2</sub>	7,10-7,50	0,07-0,15	B70-80	339	339

Fonte: CLAUSS, 1972.

Pela investigação realizada por Gallo *et al.* (1970), foram produzidos mancais sinterizados utilizando lubrificantes sólidos: C, MoS<sub>2</sub> e BN. Considerando que os lubrificantes C e MoS<sub>2</sub>, como os mais utilizados, não atendiam às necessidades de aplicação em ligas ferrosas devido reações do lubrificante com a matriz e sua decomposição em temperaturas elevadas, os autores sugeriram o uso do BN devido sua inércia química e estabilidade térmica. Os resultados utilizando BN em matrizes de ferro, cobre e bronze não foram satisfatórios devido ao grande desgaste dos mancais, o que também ocorreu ao utilizar os lubrificantes comuns da época: C e MoS<sub>2</sub>. Alguns resultados são apresentados na tabela 2.9.

Tabela 2.9- Compósitos autolubrificantes.

Teor de Lubrificante adicionado à Liga*	Condições de teste		Coeficiente de Atrito ( $\mu$ )
	P, $\text{kp/cm}^2$	V, m/s	
1%BN+4%C	3,3-43,8	0,12	0,13-0,20
	17,7	0,06-0,36	0,17-0,22
4%MoS <sub>2</sub>	3,3-39,5	0,12	0,09-0,11
	14,4	0,06-0,42	0,09-0,10
6%C	8,8-39,5	0,12	0,17-0,20
	21,0	0,06-0,41	0,18-0,20
2%MoS <sub>2</sub> +4%C	8,8-39,5	0,12	0,08-0,09
	13,6	0,12-0,41	0,08-0,09
3%MoS <sub>2</sub> +3%C	3,3-39,5	0,12	0,10-0,11
	9,5	0,12-0,42	0,09-0,11
4%MoS <sub>2</sub> +2%C	3,3-35,1	0,18	~0,07
	3,3	0,18-0,42	~0,07

\*Liga base: 51% Cu, 7,6% Sn, 6,4% Fe, 35% Cu/Pb (70/30). PV: 0,2-0,3  $\text{kp/cm}^2 \times \text{m/s}$ . Os coeficientes de atrito dos mancais base de Fe, Cu e Bronze com 1,0-2,5% de BN não puderam ser avaliados.

**Fonte:** GALLO *et al.*, 1970.

Como primeiro resultado, pôde-se considerar que o critério para a produção de um material antiatrito não está relacionado somente ao baixo coeficiente de atrito, embora seja uma característica necessária ao lubrificante; deve-se porém, considerar também a necessidade de se formar uma camada com superfície aderente e contínua de contato sobre o substrato que permita a ação do lubrificante na superfície do material. Durante a ação de desgaste, esta condição pode ser influenciada pela ação de elementos de baixo ponto de fusão adicionados à matriz, proporcionando melhores resultados e garantindo a integridade da camada. Neste trabalho, os melhores resultados foram obtidos, ao utilizar a composição de 4% MoS<sub>2</sub> + 2 %C como lubrificante sólido.

Lu *et al.* (1997, 1998) estudou o efeito da adição de CeF<sub>3</sub> nas propriedades mecânicas e tribológicas de ligas a base de níquel. Neste estudo, várias proporções do lubrificante sólido (0, 3, 5 e 7 % m/m) foram adicionadas à matriz da liga Ni-Cr (Hastelloy C), compactados a quente e sinterizados (12 MPa e 1130-1200 °C, respectivamente). Foi verificado que a densidade e dureza diminuem proporcionalmente com a adição do lubrificante, porém, com diminuição de porosidades. Os melhores resultados foram obtidos com a liga contendo 3% m/m de CeF<sub>3</sub>, onde a resistência ao impacto teve um aumento de 25,5% em relação à matriz e sob 700 °C houve uma acentuada elevação da resistência à compressão. Quanto ao ensaio de desgaste, o aumento do teor de lubrificante diminui o coeficiente de atrito e o desgaste, com exceção do compósito com 7% m/m de lubrificante, onde o desgaste foi maior que a liga sem presença de lubrificante. À temperatura ambiente, os melhores resultados foram obtidos com



o compósito contendo 3% m/m de  $\text{CeF}_3$  (coeficiente de atrito, 0,36). A 600 °C, o coeficiente de atrito foi 0,23, independente do teor de lubrificante.

Trabalhos recentes desenvolvidos com fluoretos, incluem as pesquisas realizadas pela NASA, no desenvolvimento de compósitos de matriz metálica como o PS304 e PM304 para aplicações em turbomaquinaria, na redução do atrito e desgaste. O compósito PS304 é um revestimento aspergido por plasma e o PM304 é um compósito obtido por metalurgia do pó, ambos de matriz Ni80Cr20 e três lubrificantes sólidos:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Ag e o composto eutético  $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ . A matriz apresenta excelente resistência a oxidação/corrosão a altas temperaturas. A resistência mecânica é melhorada pelas partículas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , além de oferecer lubrificação sólida acima de 500 °C. A prata atua como lubrificante sólido a baixas temperaturas, até aproximadamente 450 °C e o composto eutético  $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$  oferece ativa lubrificação acima de 400 °C (DELLACORTE, 1996). Atualmente, o uso do PS304 é utilizado na lubrificação a altas temperaturas, em válvulas de controle de turbinas a vapor de alta pressão e válvulas reguladoras. O uso do PM304 teve aplicação em buchas autolubrificantes de componentes de fornos industriais (WENCHAO, 2004)

Outros trabalhos desenvolvidos pela NASA citam também o PS212 e PM212, de composição similar ao PS304 e PM304, que utiliza o  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ao invés do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (SLINEY, 1997, 1995; BEMIS, 1995; BOGDANSKI, 1995; DELLACORTE, 1992).

Ding *et al.* (2006a), relata o comportamento do compósito PM304 quanto à microestrutura e resistência à tração. O material utilizado foi uma matriz de Ni80Cr20 (60% m/m),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (20% m/m), Ag (10% m/m) e o composto eutético  $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$  (10% m/m). Os pós de partida possuíam tamanho médio de 50-100  $\mu\text{m}$  e a mistura foi submetida à moagem de alta energia durante 10 h, a 1000 RPM em atmosfera de argônio. Os pós obtidos apresentaram tamanhos inferiores a 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em torno de 100 nm, Ag e  $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$  menor de 5  $\mu\text{m}$ ) e foram recozidos a 400 °C/3 horas em vácuo. Os pós foram compactados a 800 MPa e sinterizados entre 800 e 1200 °C durante 2 horas em vácuo. Foi observado que a densidade relativa dos materiais aumentou até a temperatura de 1100 °C (7,3  $\text{g}/\text{cm}^3$  em relação à densidade absoluta da liga, 7,7  $\text{g}/\text{cm}^3$ ). Porém, esta temperatura não foi suficiente para sinterizar a fase cerâmica, que ainda continha elevada porosidade. A 1200 °C, a microestrutura apresentou uma distribuição homogênea dos elementos Ag, Cr, Ba e Ca (fase lubrificante) na matriz. A resistência à tração cresceu rapidamente com a temperatura de sinterização, até 1100 °C. Nesta condição, a resistência foi de 47 MPa e 30 MPa a 1000 °C (devido a baixa densidade do compósito). A 1100 °C, o compósito apresentou fratura frágil. Resultados comparativos com os revestimentos PS304 mostraram que o compósito obtido por

metalurgia do pó (PM304) apresentou resistência 33% superior, devido ao refinamento das partículas de lubrificante e ao aumento de densidade do compósito.

Em seu outro trabalho, Ding *et al.* (2006b) realizou um estudo das propriedades tribológicas do composto PM304. O material utilizado foi a liga NiCr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag e o composto eutético BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>. Os pós de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> foram misturados previamente por 5 horas em moinho de alta energia, quando os pós de NiCr e Ag foram adicionados, procedendo a um tempo total de 20 horas de moagem. Os pós foram misturados e moídos em atmosfera de argônio e 1000 RPM. Os pós obtidos foram recozidos (400 °C/3 horas em vácuo) e compactados por pressão isostática a frio a 400 MPa. A sinterização foi realizada a 1100 °C por 2 horas em vácuo. O ensaio de atrito foi realizado em tribômetro *pin-on-disk*, onde o pino foi confeccionado em PM304 de diâmetro de 10 mm e o disco em liga Inconel X-750 de 100 mm. Os pinos e discos foram polidos e o ensaio foi realizado sob umidade controlada de 50 e 80%. As temperaturas de ensaio foram 20, 200, 400, 600 e 800 °C sob carga de 9,8 N. A velocidade de deslizamento foi de 200 RPM (1,0 m/s) e a distância percorrida de 1 km.

Após os ensaios, as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente, limpas e pesadas. Os resultados tribológicos mostraram que o compósito PM304 apresenta elevado coeficiente de atrito a 20 °C (0,37 a 0,41), o que decresce ao aumentar a temperatura, permanecendo constante entre 200 e 800 °C (0,31 a 0,32). O efeito da umidade produz aumento da adesão entre as partículas de material desgastado e a superfície de desgaste, com objetivo de formar uma camada.

Desta forma, a presença de partículas desgastadas na superfície gasta impede o desgaste pesado do material. O desgaste a 20 °C é alto e decresce com o aumento da temperatura chegando ao valor de  $0,9 \pm 0,2 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/N.m a 600 °C e cresce novamente até 800 °C. Comparativamente ao material PS304, o desgaste sofrido pelo PM304 é 15% menor a 20 °C e a umidade de 80% tem efeito no desgaste em 10% menor em relação a umidade de 50%. O mecanismo de desgaste predominante a 20 °C é a fratura frágil. A 400 e 600 °C, uma fase vítrea contínua se forma e o desgaste é 15 e 10% menor, respectivamente, em relação ao compósito PS304. A 800 °C, a deformação plástica ocorre devido ao filme formado (Ag e BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>) apresentar baixo ponto de fusão e ocasiona elevada maciez do filme o qual conduz ao severo fluxo plástico e conseqüentemente maior desgaste do compósito.

Outros trabalhos têm relatado o estudo de camadas compósitas de níquel. A deposição de finas partículas de h-BN (combinado com outros constituintes) sem o auxílio de um

potencial externo (*electroless*) tem sido utilizada como revestimentos em substratos metálicos de partes de estruturas mecânicas para formar uma superfície autolubrificante e de alta resistência ao desgaste. Destacam-se compósitos de níquel com partículas dispersas de SiC e h-BN. O carbetto de silício proporciona dureza à matriz e o h-BN, as propriedades autolubrificantes. A adição de fósforo à matriz de níquel possibilita acréscimo da dureza e resistência ao desgaste a elevadas temperaturas. (FUNATANI *et al.*, 1994). Os revestimentos da liga Ni-P-SiC-BN são bastante utilizados em cilindros de motores, motocicletas, de *jet ski*, geradores portáteis, entre outros.

Estudo realizado por Pushpavanam *et al.* (1995) tem demonstrado as propriedades de antiatrito e anticorrosão de compósitos de Níquel utilizando o h-BN. Estes compósitos apresentam propriedades de atrito superiores em meios não lubrificantes e quando submetidos a condições de alta carga. Quantidades crescentes de h-BN melhoram a dureza e desgaste, apesar da natureza deslizante e maciez do h-BN. A dureza pode ser resultado da uniforme distribuição de partículas de h-BN na matriz de níquel. As camadas de compósitos Ni/h-BN apresentam menor coeficiente de atrito e resistência a elevadas temperaturas quando comparadas com compósitos de Ni-C e Ni-MoS<sub>2</sub>. As tabelas 2.10 e 2.11 apresentam alguns resultados relacionados a materiais revestidos por *Electroless* (compósitos de níquel/h-BN).

Tabela 2.6- Microdureza e Índice de desgaste de revestimentos de níquel e compósitos de Níquel/h-BN.

Sistema	Dureza (KHN)	Índice de Desgaste
Níquel	265	45,5
Níquel-BN (5-6 % v/v)	380	22,1
Níquel-BN (7-8 % v/v)	350	20,8

KNH: *Knoop Hardness Number*

Fonte: PUSHPAVANAM *et al.*, 1995.

Tabela 2.7- Índice de desgaste de compósitos de Níquel/h-BN.

Sistema	Ciclo I	Ciclo II	Ciclo III
	Índice de Desgaste (Carga: 1Kg)		
Aço ao carbono comum	5,7	4,9	4,8
Níquel-BN (11,8 % v/v)	5,0	4,5	3,6
Níquel-BN (19,6 % v/v)	4,5	3,9	3,4
Níquel-BN (28,8 % v/v)	3,5	2,5	2,4

Fonte: BAPU, 1995.

León *et al.* (1998, 2003, 2005), estudando camadas compósitas de Ni-P-(h-BN) obtidas por *Electroless* depositadas sobre o aço AISI 316L, evidencia um futuro bastante promissor destes tipos de compósitos autolubrificantes. Em seus estudos, variou o teor de h-BN adicionada à matriz em quantidades de 11, 35, 45 e 64% v/v. Os resultados demonstraram que uma maior quantidade de lubrificante sólido (45 e 64% v/v) conduz a maiores coeficientes de atrito e desgaste devido a pouca resistência do compósito (e rompimento da camada). Os melhores resultados foram obtidos em compósitos com teor de 35% v/v de h-BN. Os autores também relatam que compósitos de Ni-P-(h-BN) endurecidos por tratamento térmico apresentam resistência ao desgaste duas ordens de grandeza superiores quando comparada a camadas compósitas de Ni-P. A tabela 2.12 apresenta alguns resultados de um compósito Ni-P-(35% v/v h-BN) endurecido por tratado térmico a 400 °C por 1 hora (LEÓN, 2003).

Tabela 2.8- Resultados de ensaio tribológico em diferentes temperaturas do compósito Ni-P-(35% h-BN) endurecidos por tratamento térmico a 400 °C/1hora.

Temperatura (ensaio de desgaste)	Coefficiente de atrito ( $\mu$ )	Constante de desgaste, $k$ $\text{mm}^3/\text{N.m}$
25	0,22	$1,25 \times 10^{-6}$
100	0,24	$3,04 \times 10^{-6}$
200	0,32	$9,26 \times 10^{-5}$
300	0,46	$4,59 \times 10^{-4}$
400	0,58	$9,91 \times 10^{-4}$

Nenhum trabalho envolvendo compósitos de níquel e nitreto de boro obtidos por metalurgia do pó ou por injeção de pós metálicos foi encontrado em literatura especializada.

## **CAPÍTULO 3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

O tema principal deste trabalho é o desenvolvimento de compósitos autolubrificantes com matriz de níquel contendo partículas de uma fase de lubrificante sólido disperso no volume do material. Deseja-se obter materiais que possuam baixo coeficiente de atrito (possível em função da adição de partículas de lubrificante sólido) e ao mesmo tempo, mantenham elevada resistência mecânica (o que implica em baixo percentual volumétrico de aditivo da fase de lubrificante sólido). O comportamento tribológico do compósito, além das propriedades intrínsecas das fases presentes (matriz e fases/aditivos dispersos na matriz), é influenciado diretamente pela microestrutura do material (tamanho e distribuição da fase lubrificante, livre caminho médio entre as partículas dispersas, percentual volumétrico, entre outros). Assim, no presente trabalho, será dada especial atenção em relação aos seguintes pontos:

a) Percentual volumétrico da fase ligante: deverá ser utilizado um baixo percentual volumétrico (baixo teor) da fase de lubrificante sólido (teor  $\leq 10\%$ ) visando à manutenção de elevado grau de continuidade da matriz metálica. As partículas de lubrificante sólido geram descontinuidade na matriz metálica e possuem baixa resistência mecânica.

b) Fase lubrificante sólido: a fase dispersa deverá ser completamente descontínua na forma de minúsculas partículas, com um livre caminho médio definido entre as mesmas, em função do comportamento tribológico, especialmente coeficiente de atrito. Esta não deverá reagir com a matriz para possibilitar manter preservada tanto a fase quanto a dispersão conforme projetado para o material compósito.

c) Matriz metálica do compósito: a matriz metálica deverá apresentar elevada resistência e dureza visando à obtenção de compósitos de elevada resistência mecânica para aplicação como componentes mecânicos em geral.

O desenvolvimento experimental do material compósito de baixo coeficiente de atrito foi dividido em quatro partes:

1. Desenvolvimento de liga metálica com as propriedades mecânicas consideradas adequadas para ser utilizada como matriz do compósito de baixo coeficiente de atrito;

2. Estudo da estabilidade/compatibilidade termodinâmica, ou seja, estudo das possíveis reações entre cada fase de lubrificante sólido com a matriz metálica durante o tratamento térmico de sinterização;
3. Desenvolvimento de compósitos produzidos por compactação de pós;
4. Desenvolvimento de compósitos produzidos via moldagem de pós por injeção.

### 3.1 DESENVOLVIMENTO DE LIGA SINTERIZADA DE NÍQUEL PARA MATRIZ DO COMPÓSITO

Nesta etapa foi realizada a definição experimental da liga de níquel que atenda aos requisitos de dureza de 300-400 HV, para servir de matriz ao compósito autolubrificante. Foram pré-selecionados, a partir de estudos da literatura, os seguintes elementos de liga para o endurecimento do níquel metálico, para adequá-lo para matriz do compósito: Cromo, Alumínio, Silício, Ferro, Fósforo e Carbono.

Para avaliar o efeito dos elementos de liga na matriz, foram preparadas diferentes misturas de pós seguidos por compactação e sinterização, sem necessidades de passarem pelo processo de moldagem de pós por injeção.

#### 3.1.1 Matérias-primas

Foram produzidas misturas de pó de níquel carbonila com pós de diferentes portadores de ligas (carbetos, nitretos e ferro-ligas) contendo os elementos de liga de interesse para endurecimento da matriz de níquel (Cr, Al, Si, P, W, Fe e C), utilizando variados teores em massa (% m/m) a fim de obter matriz para compósito autolubrificante. Para caracterização morfológica dos pós foi utilizada Microscopia Eletrônica de Varredura. As características físico-químicas dos pós utilizados para compor as ligas de interesse no desenvolvimento da matriz de níquel para a posterior produção do compósito são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1- Características físico-químicas dos pós utilizados para o desenvolvimento de matriz de níquel.

Portador de Liga	Tamanho de partícula (μm)	Composição química (%)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	Fornecedor
Ni (INCO123)	D50(3,9)	99,9	8,9	INCO
AlN	D50(3,43)	-	3,26	Goodfellow Cambridge Ltd.
CrN	D50(1,93)	-	-	Goodfellow Cambridge Ltd.
Cr <sub>2</sub> N	D50(1,96)	-	5,9	Goodfellow Cambridge Ltd.
FeCr	D90(16)	MA bal.Fe+ 52Cr+0,6C+4Si+4Mn	-	Osprey
FeP	10	15Fe <sub>3</sub> P	-	Höganäs
FeSi	10	45Si	-	Höganäs
SiC	10	-	-	Höganäs
WC	<50	-	-	Höganäs

### 3.1.2 Mistura de Pós

As misturas foram realizadas em misturador em forma de Y, a 30 RPM, durante 60 minutos utilizando-se teores iniciais de 5,0% em massa (% m/m) de portador de liga na forma de nitretos, carbonetos e ferro-ligas, adicionadas ao pó de níquel. Para as misturas dos pós, foi adicionado 0,75% m/m de estearato de zinco para promover lubrificação durante compactação.

Para facilitar a identificação das misturas (teor e tipo de portador), as amostras foram classificadas pela sigla Liga NiX1M1X2M2: onde Ni corresponde ao elemento níquel; M1 e M2, são os portadores de liga; X1 e X2 é um número representado a percentagem em massa (% m/m) de portadores de liga adicionados ao metal base.

### 3.1.3 Compactação e sinterização

A mistura de pós foi compactada em matriz de aço cilíndrica, uniaxial de duplo efeito, com diâmetro de 9,5 mm, controlando-se a altura de enchimento para obtenção de amostras com comprimento até 10 mm. A pressão de compactação utilizada foi de 600 MPa. O valor da densidade a verde ( $\rho_v$ ) e sinterizado ( $\rho_s$ ), foi obtido por densidade geométrica, por tratar-se de amostras com forma geométrica bem definida (cilíndrica). Utilizou-se um micrômetro com resolução de 0,001 mm para medições do diâmetro e comprimento. Para medição da massa foi utilizada uma balança digital com resolução de 0,0001 g.

A sinterização foi realizada em atmosfera protetora (90% Ar- 10% H<sub>2</sub>) assistida por plasma com aquecimento resistivo, utilizando voltagem de 400 V, com tempo de pulso ligado ( $t_{on}$ ) de 50  $\mu$ s e pressão de 1 torr. A taxa de aquecimento utilizado foi de 10°C/minutos até 1150 °C e isoterma na mesma temperatura por 60 minutos.

A seleção da liga foi realizada em função do tipo de fase (portador de liga) adicionado à matriz, sinterabilidade, microestrutura e dureza obtida.

## 3.2 ESTUDO PRELIMINAR DA ESTABILIDADE/COMPATIBILIDADE TERMODINÂMICA ENTRE MATRIZ E ADITIVOS DE LUBRIFICANTE SÓLIDO

Com objetivo de determinar o tipo de lubrificante sólido mais adequado a ser utilizado em uma matriz de níquel, foram realizados alguns ensaios preliminares de sinterização para avaliar a estabilidade destas fases durante a sinterização (reações entre aditivos do lubrificante sólido e matriz de níquel), bem como, a evolução microestrutural entre a matriz e fases aditivas, ou seja, avaliar a microestrutura formada no compósito. O equilíbrio ou a reatividade entre as fases de uma mistura de pós depende de aspectos termodinâmicos; logo, o processo utilizado para conformar o corpo de prova ou peça não interfere na avaliação da possibilidade de reação da mistura durante etapa de sinterização. Em caso de reatividade, o processo de conformação da mistura de pós utilizado (injeção ou compactação de pós) interfere apenas na cinética das reações, pois o tamanho de partícula utilizado em cada caso pode ser distinto (a moldagem de pós por injeção utiliza pós muito mais finos). Como esta etapa do processo de



desenvolvimento interessa apenas prever a não reatividade da fase de lubrificante com a matriz (se deseja uma fase de lubrificante sólido insolúvel e dispersa na matriz), foi utilizado o processo de compactação de misturas de pós para obter as amostras de estudo da sinterização. Os pós utilizados nesta etapa são os mesmos que serão utilizados posteriormente no desenvolvimento de compósito via moldagem de pós por injeção.

### 3.2.1 Matérias-primas

Foi utilizado pó de níquel carbonila puro ( sem adição de elementos de liga) e pós de fases lubrificante sólido. O pó de níquel usado foi o mesmo descrito no item anterior (Tabela 3.1), ou seja, Ni INCO 123.

Na tabela 3.2 encontram-se as características dos pós de lubrificante sólido utilizado

Tabela 3.2- Características físico-químicas requeridas dos lubrificantes sólidos comerciais.

Características	Lubrificante sólido (h-BN)	
Fornecedor	GE tipo AC6004	GE tipo HCPH
Tamanho partícula ( $\mu\text{m}$ )	6-9	12-14
Tamanho cristal ( $\mu\text{m}$ )	3	>10
Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	17	2
Morfologia das partículas	Plaquetas	Aglomerados esféricos
Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,25	
Características	Lubrificante sólido (Grafite)	
Fornecedor	Höganäs	
Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )	10-12	
Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,27	
Características	Lubrificante sólido ( $\text{MoS}_2$ )	
Fornecedor	GKN	
Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )	10-12	
Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	4,80	

### 3.2.2 Preparação das misturas e compactação

Foram realizadas misturas de pós de níquel carbonila com pós de lubrificantes sólidos em 10% v/v dos tipos MoS<sub>2</sub>, h-BN e C para avaliar a reatividade do lubrificante com a matriz níquel. As misturas foram realizadas em misturador do tipo Y por 60 minutos e as amostras foram compactadas em matriz uniaxial de duplo efeito a 600 MPa utilizando um prensa de laboratório. Foi utilizado o processo de compactação de pós (e não injeção) nesta etapa em função da praticidade na preparação de amostras por compactação (menor volume de pós necessários, facilidade da compactação uniaxial em matriz, ausência de ligantes orgânicos na preparação do *feedstock*).

### 3.2.3 Sinterização dos compactados das misturas de pós

Após a compactação, as amostras foram sinterizadas em um forno com aquecimento resistivo assistido por plasma em atmosfera protetora (90% Ar- 10% H<sub>2</sub>) sob isoterma de 1150 °C por 60 minutos. A velocidade de aquecimento e resfriamento foi de aproximadamente 10 °C/minutos.

## 3.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PRODUZIDOS POR COMPACTAÇÃO DE PÓS

Nesta etapa foram desenvolvidos compósitos utilizando liga de níquel contendo lubrificante sólido disperso em volume e processado via compactação de pós. São avaliadas as propriedades microestruturais (densidade e distribuição de partículas de lubrificante sólido), dureza e propriedades tribológicas (coeficiente de atrito e desgaste) obtidas em relação ao volume e ao tipo de lubrificante sólido adicionado à liga de níquel.

### 3.3.1 Matérias-primas

Foi utilizado liga de níquel (Ni-Fe-Cr-P) e partículas de lubrificante sólido de h-BN e grafite para o desenvolvimento dos compósitos. Os pós de lubrificantes sólidos utilizados estão apresentados na tabela 3.2.

### 3.3.2 Mistura de Pós

As misturas foram realizadas utilizando-se partículas de h-BN em teores de 3,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 30,0% v/v. Para o compósito contendo grafite, foi utilizado teor de 1% v/v. As misturas foram realizadas em misturador do tipo Y, a 30 RPM, durante 60 minutos.

### 3.3.3 Compactação e sinterização

A mistura de pós foi compactada em matriz de aço cilíndrica, uniaxial de duplo efeito, com diâmetro de 9,5 mm, controlando-se a altura de enchimento para obtenção de amostras com comprimento até 10 mm. A pressão de compactação utilizada foi de 600 MPa. O valor da densidade a verde ( $\rho_v$ ) e sinterizado ( $\rho_s$ ) foi obtido por densidade geométrica, por tratar-se de amostras com forma geométrica bem definida (cilíndrica). Utilizou-se um micrômetro com resolução de 0,001 mm para medições do diâmetro e comprimento. Para medição da massa foi utilizada uma balança digital com resolução de 0,0001 g.

A sinterização foi realizada em atmosfera protetora (90% Ar- 10% H<sub>2</sub>) assistida por plasma com aquecimento resistivo, utilizando voltagem de 400 V, com tempo de pulso ligado ( $t_{on}$ ) de 50  $\mu$ s e pressão de 1 torr. A taxa de aquecimento utilizado foi de 10°C/minutos até 1150 °C e isoterma na mesma temperatura por 60 minutos.

### 3.4 PREPARAÇÃO DE COMPONENTES VIA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO

Neste item encontra-se descrito o procedimento experimental utilizado para a produção de liga de níquel e compósitos autolubrificantes a base de níquel processados por moldagem de pós por injeção.

#### 3.4.1 Matérias-Primas

Consideram-se como matérias-primas para a realização deste trabalho os pós metálicos e os lubrificantes sólidos e os elementos constituintes do sistema ligante.

A liga utilizada como matriz para desenvolvimento de material compósito é apresentada na tabela 3.3.

Tabela 3.3- Matriz utilizada para o desenvolvimento de compósito autolubrificante.

Liga (matriz)	Composição (% m/m)	$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm <sup>3</sup> )
Liga A	bal.Ni5FeCr5FeP	8,7
Liga B	bal.Ni5FeCr2FeP	8,7

A tabela 3.2 (Capítulo 3.2.1) apresenta os lubrificantes sólidos utilizados para o desenvolvimento do compósito e suas características físico-químicas.

O carregamento sólido especificado foi de 85% m/m de pó metálico e 15% m/m de ligante, que corresponde a aproximadamente 40% v/v de pó metálico para 60% v/v de ligante. O sistema ligante escolhido foi do tipo multicomponente e os elementos utilizados foram polipropileno (PP), acetato de vinil etileno (EVA), parafina, amida-graxa e anti-oxidante. A tabela 3.4 apresenta o teor em massa de cada componente no sistema ligante.

Tabela 3.4- Composição do ligante.

Elemento	% m/m da mistura	% do elemento no ligante
Polipropileno (PP)	6,38	42,56
Acetato de vinil etila (EVA)	2,47	16,51
Parafina	5,42	36,19
Amida-graxa	0,68	04,54
Anti-oxidante	0,030	0,20
Total	15,0	100,00

### 3.4.2 Preparação das Misturas

Os parâmetros para a preparação das misturas foram os mesmos para todas as composições estudadas. O procedimento constituiu de pré-mistura mecânica dos componentes metálicos em um misturador em Y, a 30 RPM, durante 60 minutos, visando atingir um maior nível de homogeneização na massa de pó metálico.

A mistura da carga polimérica (polipropileno, parafina, EVA, amida-graxa e anti-oxidante) com a carga de pó metálico foi realizada em misturador *Haake* do tipo sigma, em temperatura de 180 °C, a 70 RPM, por 90 minutos.

A quantidade de lubrificante sólido utilizado (em volume) contido na mistura é apresentado na tabela 3.5.

Tabela 3.5- Teor da fase lubrificante na mistura dos compósitos utilizando liga Ni-Fe-Cr-P (B) como matriz.

Nomenclatura material compósito	% v/v Lubrificante sólido	
	h-BN	C
CB1a	2,5	-
CB2a	5,0	-
CB3a	7,5	-
CB4a	10,0	-
CB1b	-	2,5
CB2b	-	5,0
CB3b	-	7,5
CB4b	-	10,0
CB1a3b	2,5	7,5
CB2a2b	5,0	5,0
CB3a1b	7,5	2,5

### 3.4.3 Moldagem

Após a preparação das misturas nas proporções adequadas, foi realizada a moldagem dos componentes. O componente escolhido para ser injetados foi o corpo de prova de tração especificados conforme a norma MPIF Standart 50, cuja geometria é apresentada na figura 3.1. Esta geometria será requerida para os ensaios de tração. Para os demais ensaios (análise microestrutural, ensaios de dureza, ensaios tribológicos e microabrasão) foram utilizados corpos de prova de tração (gravata).

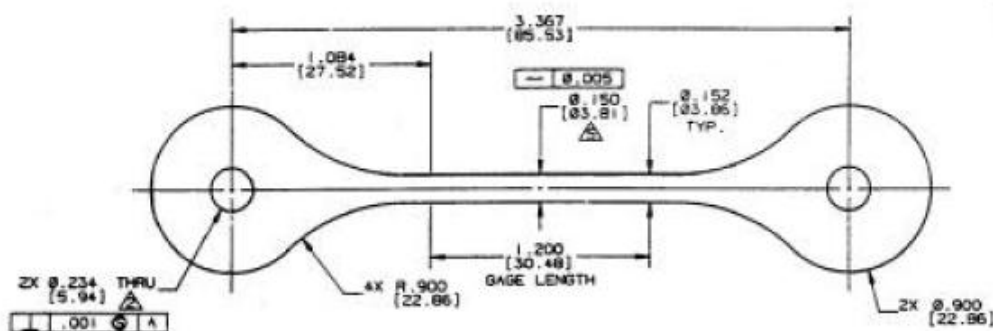


Figura 3.1- Corpo de prova de tração.

A máquina utilizada para a moldagem foi a injetora Arburg 320S com força de fechamento de 50 toneladas e os principais parâmetros empregados durante o processo de injeção estão apresentados na tabela 3.6. Após a injeção, os corpos de prova foram pesados e identificados.

Tabela 3.6- Parâmetros de moldagem

Pressão de Injeção (bar)	900
Pressão de Recalque (bar)	800
Temperatura de Injeção (°C)	180

#### 3.4.4 Remoção dos Ligantes

O sistema ligante utilizado tratava-se do tipo multicomponente, logo, a remoção do mesmo foi realizado em duas etapas distintas. A primeira etapa consistiu na exposição dos componentes a um solvente químico, enquanto que a segunda foi realizada por degradação térmica. Essa remoção seletiva do ligante teve como meta principal aumentar a taxa de extração da matéria orgânica do componente injetado.

Na etapa de remoção química foi realizada como solvente químico hexano aquecido entre 50 – 55 °C. Os componentes foram expostos ao vapor de hexano por um período de 1 hora e em seguida, imersos em hexano aquecido por 5 horas.

A utilização de dupla exposição ao hexano pode ser explicada da seguinte forma: quando o componente é exposto ao solvente químico, os elementos solúveis começam a se dissolver, deixando finos canais de poros. Quando o componente é submetido a imersão no líquido, o solvente penetra mais facilmente na parte central, devido aos canais porosos já existentes. À medida que o solvente vai penetrando no componente, os poros existentes crescem em tamanho e novos poros começam a surgir. Essa situação persiste, até que todo o ligante solúvel seja degradado, quando este é então, submetido à remoção térmica.

Para a remoção dos materiais orgânicos remanescentes foi realizada a remoção térmica assistida por plasma seguida de sinterização (PADS – *Plasma assisted debinding and sintering*). A extração por plasma foi realizada sob condições controladas de aquecimento e alto fluxo de hidrogênio. Foi proposto utilizar uma taxa de aquecimento bastante lenta para

garantir a eliminação da carga de matéria orgânica contida na massa, e o primeiro patamar a 650 °C foi realizado com o intuito de pré-sinterizar os componentes e proporcionar, dessa forma, condições de manuseio dos mesmos na etapa subsequente do processo. As condições de processamento utilizadas são apresentadas na tabela 3.7.

Tabela 3.7- Condições de processamento proposta para extração térmica.

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/minutos)	$t_{on}$ (μs)	Fluxo de gás (%)		Pressão (torr)
			H <sub>2</sub>	Ar	
T ambiente a 300	7,0	50	100	-	1
300 a 500	1,0	100	100	-	1
500 a 650	5,0	100-140	10	90	3
650	Isoterma (60 minutos)	140	10	90	3
resfriamento	-	50	10	90	0,5
Voltagem (V)	600				

### 3.4.5 Sinterização

A sinterização foi realizada em atmosfera protetora (90% Ar- 10% H<sub>2</sub>) assistida por plasma com aquecimento resistivo, conforme condições apresentadas na tabela 3.8.

Tabela 3.8- Condições utilizadas na sinterização dos componentes.

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/minutos)	$t_{on}$ (μs)	Fluxo de gás (%)		Pressão (torr)
			H <sub>2</sub>	Ar	
T ambiente a 350	5,0	50	100	-	1
350 a 1150	10,0	50	100	-	1
1150	Isoterma (60 minutos)	50	10	90	1
resfriamento	-	10	10	90	1
Voltagem (V)	400				



### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS

Nesta etapa foi realizada a caracterização estrutural dos materiais obtidos. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de Raio-X de energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV, técnica de difração de Raio-X e dilatométrica. A caracterização mecânica foi realizada por ensaios de dureza (microvickers), tração e ensaios de desgaste.

#### 3.5.1 Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura

Todas as amostras obtidas foram submetidas à caracterização da microestrutura e topografia resultante dos processos de compactação, injeção e sinterização.

Para a observação microestrutural foi realizada a preparação metalográfica através de corte, desbaste, embutimento, polimento até granulometria de 1  $\mu\text{m}$  e polimento final com pasta de diamante. O ataque químico das amostras foi realizada com ácido clorídrico (HCl PA) para revelar os contornos de grãos e Marble (4g  $\text{CuSO}_4$ , 20 mL HCL e 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  destilada) para revelar presença de 2ª. fase de compostos.

Para observação das microestruturas resultantes utilizou-se microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para a caracterização de fases presentes e tamanho de grão, foi utilizado o microscópio ótico Leica, modelo DM-4000M.

Para a caracterização microestrutural da superfície, de fases e porosidades presentes nas amostras, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30. As imagens foram obtidas utilizando-se o detector de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE). Os elétrons secundários fornecem principalmente a informação de relevo da amostra, isto é, de morfologia. Os elétrons retroespalhados apresentam as diferenças de composição química na região de observação da amostra.

A quantidade de poros e o tamanho das partículas dispersas na microestrutura foram medidas por um programa de análise de imagens (IMAGO versão 2.3.01 da ESSS).

A composição química das amostras foi obtida com o auxílio de uma microsonda de energia dispersiva de Raio-X (EDS), acoplada ao microscópio eletrônico de varredura.

### 3.5.2 Dilatometria de amostras injetadas

Os ensaios de análise dilatométrica foram realizados em dilatômetro com módulo informatizado acoplado. Para realização dos ensaios utilizaram-se amostras cilíndricas com dimensões médias de 4 x 10 (diâmetro e comprimento), retiradas do canal de injeção de corpos de prova submetidos a remoção de ligante. As amostras utilizadas foram adequadamente preparadas, de forma que apresentasse o maior paralelismo possível entre as faces.

Para a realização dos ensaios, empregou-se uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/minutos e fluxo contínuo de hidrogênio e argônio. O ciclo utilizado para todas as amostras consistiu no aquecimento até temperatura de 1200 °C. Dessa forma, avaliou-se a retração dimensional para cada um das composições estudadas e suas particularidades com relação a possíveis transformações alotrópicas nessa faixa de temperatura.

### 3.5.3 Difractometria por Raio-X

A identificação de fases foi realizada com um difratômetro de Raio-X, modelo X' Pert com gerador de tensão de 40 keV, com radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os parâmetros utilizados para as leituras foram: passo de 0,05°, tempo de passo de 1s e intervalo de varredura, em  $2\theta$ , de 20 a 120°. As análises e interpretações dos espectros foram realizadas com auxílio do *software* PC-APD/Phase Analysis, da Philips e de arquivos da *Joint Committee for Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

### 3.5.4 Medidas de densidade

A densidade dos componentes sinterizados foi determinada pelo método geométrico (amostras cilíndricas) ou por Arquimedes (imersão em água), de acordo com a norma MPIF

Standart 42. Para isso, foram utilizadas cinco amostras, efetuando-se três medidas em cada uma delas.

### **3.5.5 Retração dimensional**

A retração dimensional foi avaliada a partir da diferença entre as dimensões dos corpos de prova na condição a verde e sinterizado, utilizando-se como instrumento de medição um paquímetro com 0,02 mm de resolução. As dimensões avaliadas foram: comprimento, espessura e diâmetro da cabeça do corpo de prova. Foram utilizadas cinco amostras, efetuando-se três medidas em cada uma delas.

### **3.5.6 Microdureza**

Para os ensaios de microdureza, escolheu-se a seção transversal para as medidas. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma MPIF *Standart* 51. Utilizou-se o aparelho Shimadzu HMV 2000, empregando-se carga de 25 gf e escala Vickers.

### **3.5.7 Resistência à Tração**

Os ensaios de resistência à tração foram realizadas em máquina universal de ensaios MTS, de acordo com a norma ISO 82. Os corpos de prova apresentavam comprimento útil de 35,00 mm e espessura média de 3,25 mm. Foram utilizados 5 corpos de prova para os ensaios.

### 3.5.8 Ensaio de Desgaste

Nesta etapa será realizado o estudo do comportamento tribológico (coeficiente de atrito e desgaste) visando a avaliação do modelo microestrutural proposto.

#### 3.5.8.1 Ensaio de deslizamento alternado

Para os ensaios de deslizamento alternado, foi utilizada a superfície do corpo de prova compactado e injetado.

Para a realização dos ensaios foi utilizado um tribômetro universal marca Plint & Partners modelo TL 67 mostrado na figura 3.2. Em função da experiência adquirida anteriormente iniciaram-se os testes utilizando-se as seguintes condições tribológicas:

- Contra corpo: Esfera de aço para rolamento, diâmetro 10 mm;
- Carga: 500 g;
- Frequência: 2 Hz;
- Amplitude: 2 mm;
- Lubrificação: Sem;
- Temperatura e umidade: ambientes.

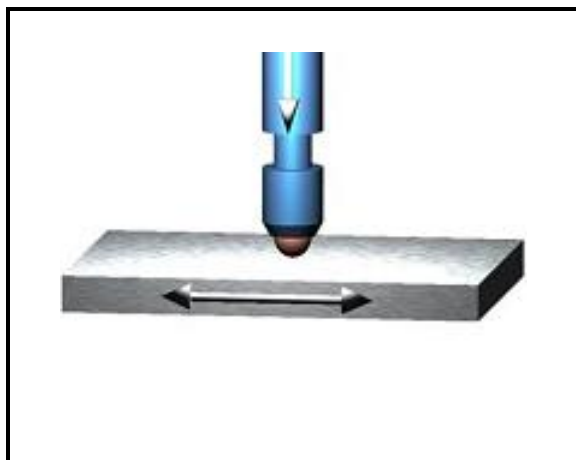


Figura 3.2- Tribômetro utilizado nos ensaios tribológicos de deslizamento: esquema do ponto de contato.

Os parâmetros medidos e monitorados ao longo do teste foram a frequência, a força tangencial (em consequência, o coeficiente de atrito) e o potencial de contato (indicador da presença de compostos triboquímicos isolantes – filmes de óxidos – na superfície de contato).

A taxa de desgaste foi obtida pela variação volumétrica determinada por interferometria a *laser* (análise da topografia da superfície desgastada). Para cada pista de desgaste, o volume desgastado foi determinado três vezes.

### **3.5.9 Análise de Carbono Residual**

A determinação de carbono residual decorrente da eficiência da degradação térmica e sinterização foi realizado pelo método gasométrico por combustão direta. O equipamento utilizado foi um LECO WR-1112 e o resultado encontrado é a média para 3 amostras distintas.

## **CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 DESENVOLVIMENTO DE LIGA DE NÍQUEL SINTERIZADA PARA MATRIZ DO COMPÓSITO**

Na fase inicial do trabalho experimental foram desenvolvidas ligas de níquel para servir de matriz de material compósito onde dureza e resistência ao desgaste são necessárias. A técnica de processamento utilizada nesta fase do desenvolvimento do trabalho foi a mistura de pós de níquel com pós de portadores de liga (diversas fases/compostos contendo os elementos de liga desejados), conforme descrito no capítulo 3.1. As amostras foram produzidas por compactação uniaxial em matriz seguida de sinterização. Foi estudada a influência de vários elementos de liga e sua forma de adição à mistura de pós (técnica de liga) sobre a sinterabilidade, microestrutura formada e propriedades mecânicas básicas (microdureza e resistência à tração).

#### **4.1.1 Influência do tipo de elemento de liga e da técnica de liga utilizada sobre a evolução microestrutural e a dureza obtida na liga sinterizada**

Esta etapa caracterizou o desenvolvimento de ligas de níquel utilizando Cr, P, W, Fe, Al, Si e C como elementos de liga. Pós contendo estes elementos na forma de portadores de liga (compostos de nitretos, carbetos e ferro-ligas) foram previamente misturados com pós de níquel carbonila. A adição de elementos endurecedores tem como função aumentar a resistência mecânica e a resistência ao desgaste. A forma utilizada para obter estas propriedades foi por solução sólida utilizando a técnica da metalurgia do pó.

Dangsheng (2001) relata a utilização de elementos endurecedores como Al, Ti, Mo e B para obtenção de ligas de níquel utilizadas como matriz para materiais compósitos autolubrificantes.

A figura 4.1 apresenta a microdureza de uma série de ligas de níquel em que foram utilizados alguns portadores de ligas contendo Cr, Al, Si e W (AlN, Cr<sub>2</sub>N, SiC e WC). Os resultados mostram que na temperatura de sinterização utilizada, houve dissolução parcial ou nenhuma dos compostos portadores de AlN, SiC e WC na matriz de níquel, levando a uma microestrutura com partículas de 2<sup>a</sup>. fase dispersas na matriz de níquel, não desejada no desenvolvimento deste trabalho em função do baixo coeficiente de atrito almejado para o compósito. Embora fosse observada uma maior dureza para a liga contendo WC, isto se deveu à dureza das partículas do portador utilizadas. Entre os portadores inicialmente utilizados nas condições de processamento e que promoveram endurecimento apenas por solução sólida, os melhores resultados foram obtidos com o elemento de liga Cr (portador Cr<sub>2</sub>N), promovendo a dissolução total do portador no níquel.

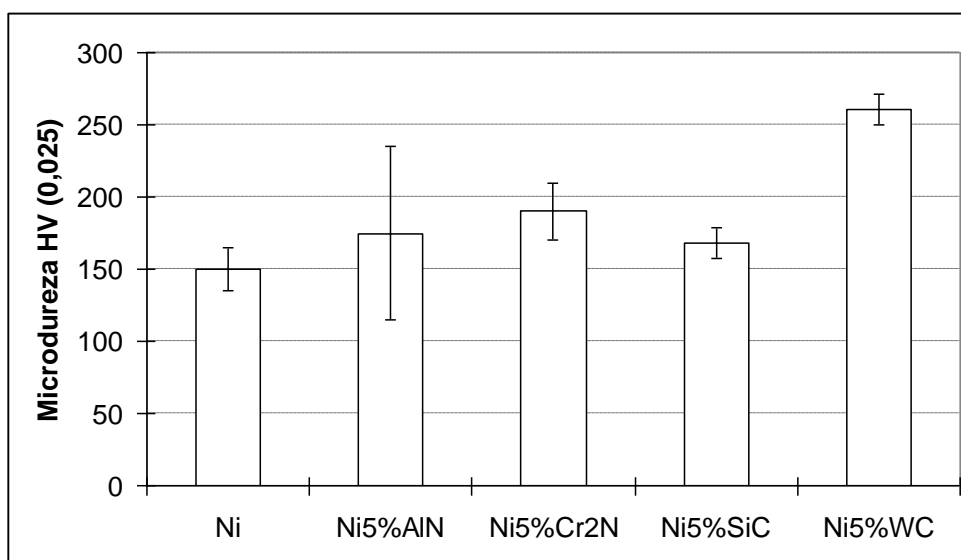


Figura 4.1- Microdureza das ligas de Níquel geradas durante a sinterização pela homogeneização da misturas de pós contendo distintos portadores de elementos de liga.

A figura 4.2 apresenta a microdureza de uma série de ligas de níquel em que foram utilizados alguns portadores de ligas contendo o elemento de liga cromo (CrN, Cr<sub>2</sub>N e Fe-Cr) com objetivo de avaliar a influência do tipo de portador de liga contendo cromo na microestrutura e dureza da liga sinterizada. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se como portador de liga, o ferro-cromo (Fe-Cr). A liga Ni5%FeCr apresentou a maior dureza ( $271 \pm 30,00$  HV<sub>0,025</sub>). O percentual de ferro-cromo adicionado é totalmente solúvel na matriz de níquel (formação de solução sólida) e o material sinterizado apresentou baixo percentual

volumétrico de porosidade residual. Portanto, esta liga foi considerada como uma possível liga base para matriz do compósito em desenvolvimento.

Elementos de liga adicionais, concomitante ao cromo, foram ainda estudados visando aumentar a dureza da liga de níquel-cromo. Neste caso, os melhores resultados foram obtidos com a adição de fósforo (Fe-P) à liga Ni-Cr como pode ser verificado na figura 4.3. A adição de fósforo proporciona resistência mecânica e dureza a elevada temperatura (FUNATANI *et al.*, 1994).

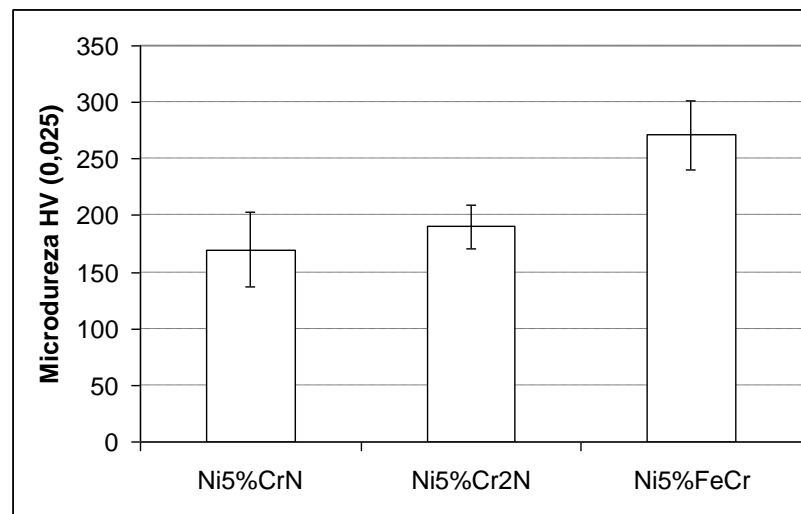


Figura 4.2- Microdureza das ligas de Níquel utilizando portadores de liga na forma de Cromo.

A presença de Si também favoreceu formação de solução sólida parcial pelo portador de liga Fe-Si, resultando em elevada dureza (450 HV0,025).

A liga contendo WC apresentou a presença de carbeto não dissolvidos e heterogeneamente dispersos, além da presença de muita porosidade, nas condições de processamento utilizadas.

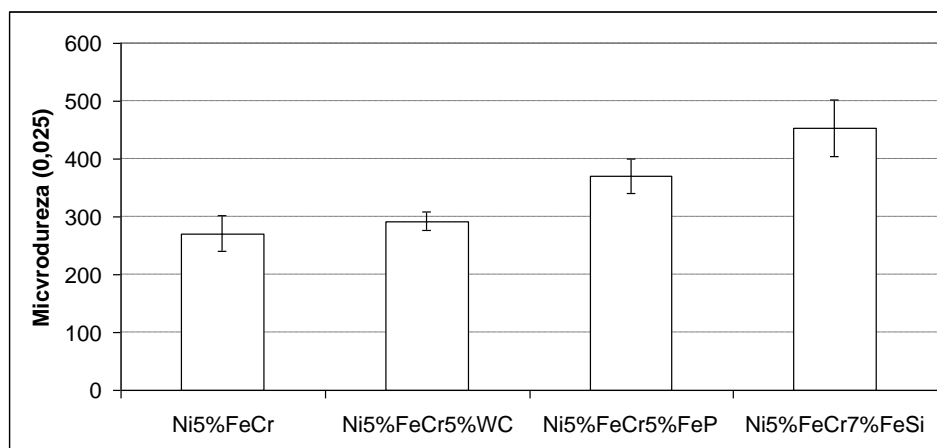


Figura 4.3- Microdurezas das ligas de níquel otimizadas.



A figura 4.4 apresenta as ligas Ni-Fe-Cr-P contendo a fase ferro-liga (Fe-Cr e Fe-P) em concentrações variadas do composto de Fe-Cr.

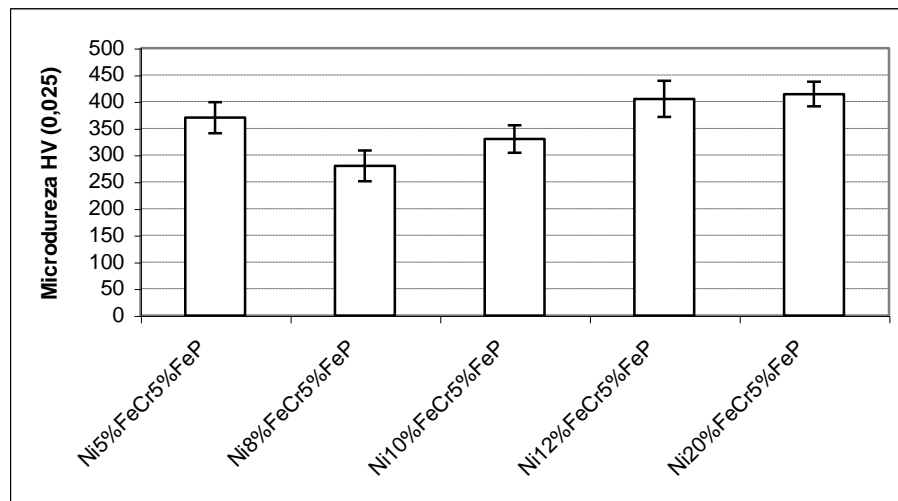


Figura 4.4- Microdureza das ligas de Níquel, variando concentração dos compostos Fe-Cr.

A figura 4.5 apresenta as propriedades da liga Ni-Fe-Cr-P variando-se a concentração de Fe-P. Pode-se observar que a adição de quantidades crescentes de Fe-P favorece o aumento da dureza.

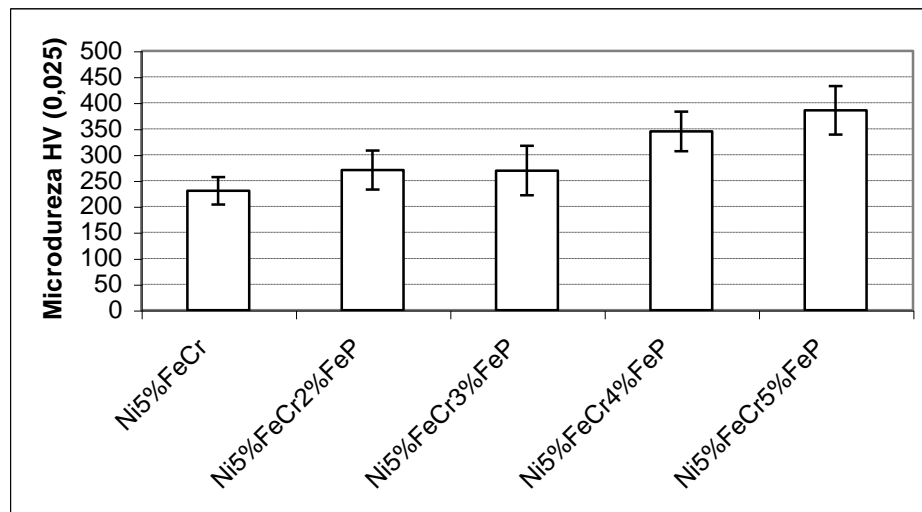


Figura 4.5- Microdureza das ligas de Níquel, variando concentração dos compostos Fe-P.

Na presença de maior quantidade da fase ferro (maiores de 10% m/m), há a formação de ferro livre heterogeneamente disperso na matriz. Nas condições de estudo, as ligas Ni5%FeCr5%FeP e a liga Ni5%FeCr7%FeSi foram as que apresentaram preliminarmente os melhores resultados de dureza.

Observando-se a microestrutura das ligas (Figura 4.6), a introdução de fósforo também favoreceu a formação de fase líquida nas ligas Ni5%FeCr4%FeP e Ni5%FeCr5%FeP (correspondente a 0,6 e 0,75% m/m de fósforo elementar).

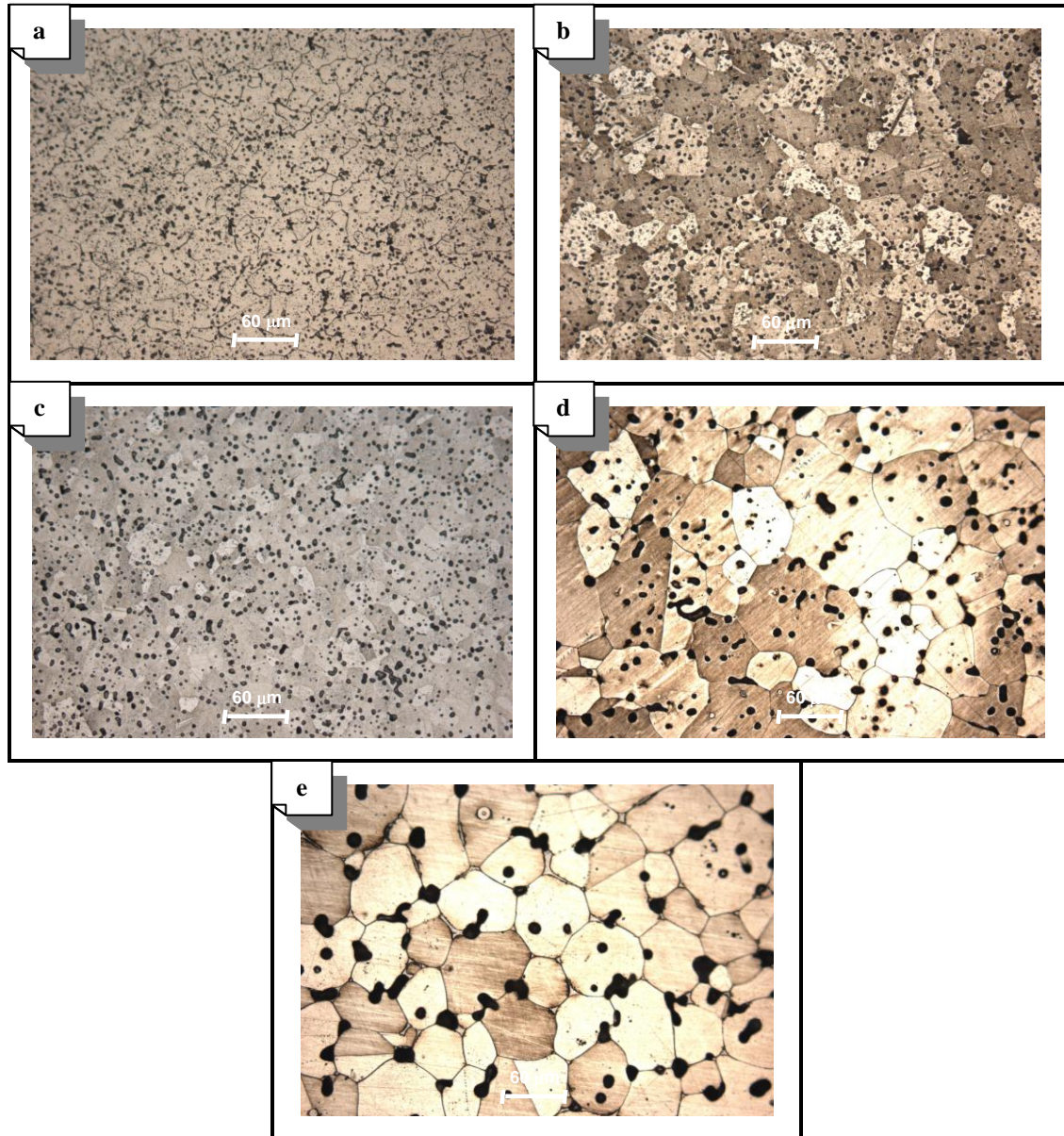


Figura 4.6- Microestrutura das ligas Ni-Fe-Cr-P processadas pela metalurgia do pó convencional: (a) Liga Ni5%FeCr (sem presença de fósforo), (b) Liga Ni5%FeCr2%FeP (0,3% m/m P), (c) Liga Ni5%FeCr3%FeP (0,45% m/m P), (d) Liga Ni5%FeCr4%FeP (0,6% m/m P) e (e) Liga Ni5%FeCr5%FeP (0,75% m/m P). (Ataque: Marble, 100X MO).

De acordo com o diagrama de equilíbrio Ni-P e Fe-P, existem regiões propícias à formação de fase líquida de fosfetos durante a sinterização a 1150 °C. Para a liga contendo

0,75% P, a análise por espectrometria de energia dispersiva (EDS) revelou que na região clara da microestrutura (figura 4.6- (d) e (e)), a quantidade relativa de fósforo foi de aproximadamente 6%, acompanhada de 2,0% Cr, 6,0% Fe e 86,0% m/m de Ni. Os resultados de análise de EDS associados aos diagramas de equilíbrio Fe-P e Ni-P, leva-nos a concluir que a fase clara pode ser considerada como uma composição eutética de  $(\text{Fe, Ni})_3\text{P}$ . A figura 4.7 apresenta a microestrutura e análise química da fase eutética.

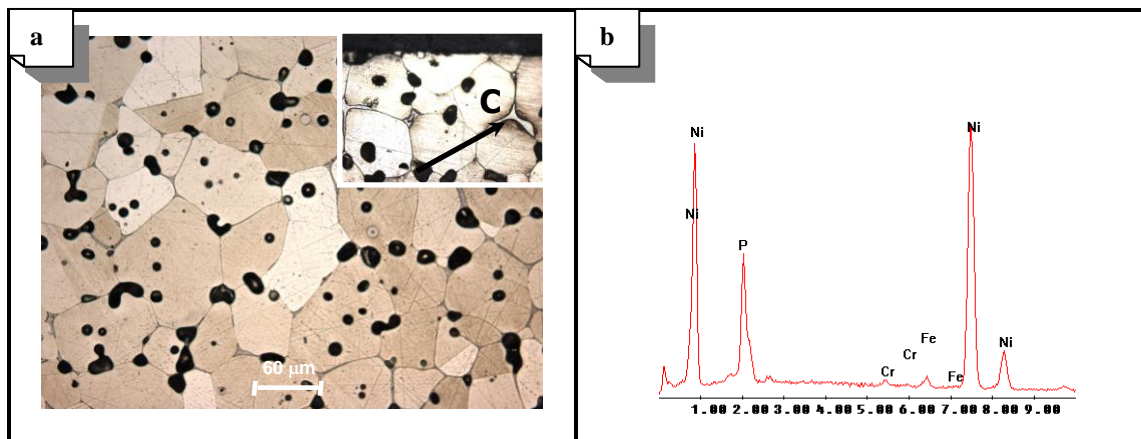


Figura 4.7- (a) Microestrutura da liga de níquel Ni5%FeCr5%FeP (0,75% m/m P), detalhe “C” evidenciando fase clara de  $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$  (MEV, ataque: Marble), (b) EDS da fase clara (detalhe da figura (a)).

A evolução da microestrutura com a variação de fósforo foi avaliada e foram encontrados grãos com segregação de 2<sup>a</sup>. fase em contorno de grão. À medida que a quantidade de fósforo adicionada à liga foi elevada, maior foi o tamanho de grão e menor a densidade do sinterizado. Os resultados em relação à variação de tamanho de grão e variação de densidade com a quantidade de fósforo presentes na liga estão apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1- Variação da densidade e do tamanho de grão com a presença de fósforo.

% m/m Fósforo	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )
0,0	8,20	19
0,30	8,18	23
0,45	8,11	23
0,60	7,70	44
0,75	7,55	65

A figura 4.8 apresenta a variação de Fe-Si na liga Ni-Fe-Cr-Si.

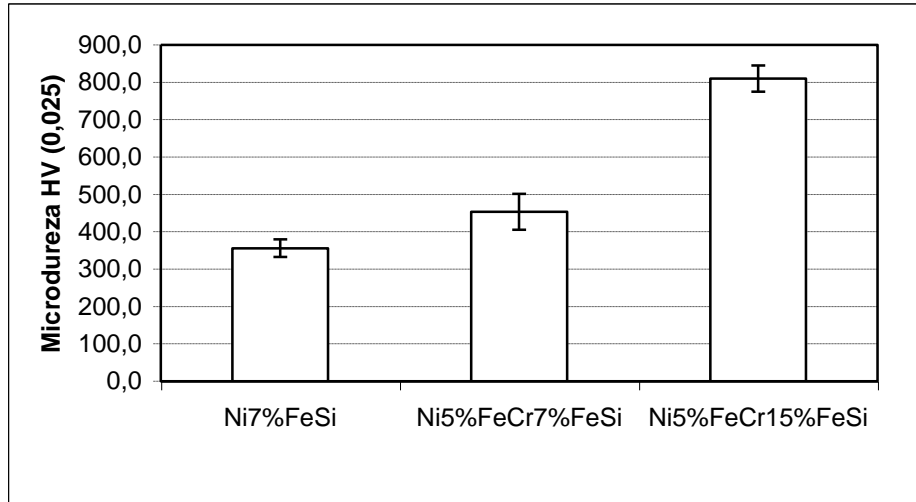


Figura 4.8- Microdureza das ligas de Níquel, contendo Fe-Si como portador de liga.

A liga com 15% m/m de Fe-Si, embora tenha apresentado elevada dureza, identificou presença de compostos de Fe-Si não dissolvidos na microestrutura do sinterizado.

A figura 4.9 apresenta a microestrutura da liga Ni5%FeCr5%FeP e da liga Ni5%FeCr7%FeSi.

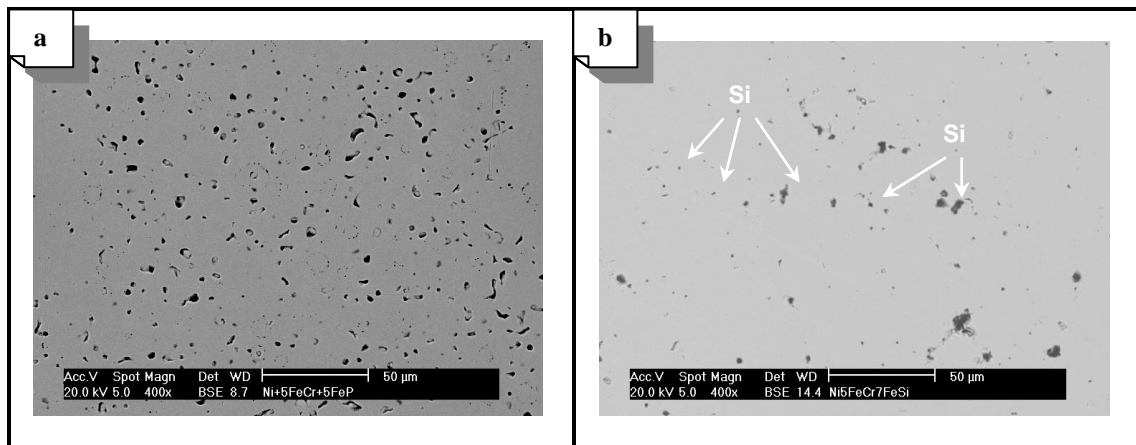


Figura 4.9- (a) Microestrutura da liga de Ni-Fe-Cr-P e (b) Microestrutura da liga Ni-Fe-Cr-Si.

Os resultados mostram que maior homogeneidade e dureza são obtidos quando são utilizadas compostos de ferro-ligas binárias (Fe-Cr: 52% m/m de Cr e Fe-P: 15% m/m de P) como aditivo (portadores do elemento de liga desejado). A liga Ni5%FeCr5%FeP apresentou dureza de 385 ( $\pm 46,93$ ) HV0,025, densidade de 7,55 g/cm<sup>3</sup>, baixa porosidade e homogeneidade microestrutural, sendo considerada adequada para os objetivos propostos

neste trabalho. Deve-se ressaltar porém, que a presença de fósforo favorece o crescimento de grão (65  $\mu\text{m}$ ). Em decorrência do exagerado crescimento de grão, as ligas com maiores teores de fósforo apresentam uma densidade menor se comparado com ligas que apresentam teor mais baixo de fósforo.

A composição da liga Ni-Fe-Cr-P (Ni5%FeCr5%FeP, na presença de fase líquida e Ni5%FeCr2%FeP, sem presença de fase líquida) foram as ligas otimizadas experimentalmente. A tabela 4.2 apresenta os resultados de resistência à tração, onde avaliou-se a resistência mecânica destas ligas.

Tabela 4.2- Propriedades mecânicas das ligas Ni-Fe-Cr-P.

Liga	Tensão Escoamento (MPa)	Tensão Max. Ruptura (MPa)	Alongamento (%)
	$\pm$ desvio padrão	$\pm$ desvio padrão	$\pm$ desvio padrão
Ni5%FeCr2%FeP	257,0 $\pm$ 5,65	506,0 $\pm$ 0,7	17,95 $\pm$ 0,8
Ni5%FeCr5%FeP	161,0 $\pm$ 3,5	202,0 $\pm$ 2,12	5,57 $\pm$ 0,7

Conforme pode ser observado nos resultados do ensaio de tração, a liga contendo 0,3% m/m de fósforo apresentou uma maior resistência à tração e ductilidade, quando comparada à amostra contendo 0,75% m/m de fósforo. Isto pode ser explicado pelo fato de que a liga contendo 0,75% m/m de fósforo apresentou grãos maiores, além da fase frágil de fosfeto ((Fe, Ni)<sub>3</sub>P) nos contornos de grãos, o que provoca uma diminuição da resistência mecânica do material, bem como o menor alongamento. A liga contendo 0,3% m/m de fósforo apresentou grãos e poros menores e ausência de fase líquida, contribuindo assim, para um aumento da resistência mecânica e ductilidade do material.

A liga Ni5%FeCr7%FeSi apresentou dureza de 453 ( $\pm$ 48,20) HV0,025 e densidade de 8,08 g/cm<sup>3</sup>, porém não dissolveu totalmente os 7% de Fe-Si adicionados na matriz de níquel, devido, provavelmente, pela facilidade de oxidação do silício e pela estabilidade de seus óxidos a altas temperaturas, ou seja, películas de óxido presentes na camada externa das partículas do portador dificultaram a dissolução do aditivo Fe-Si.

As duas ligas apresentaram densidade relativa de aproximadamente 94%.

Conforme literatura, a presença de cromo e silício favorece o endurecimento e propriedades anticorrosivas à matriz. A presença de fósforo favorece a integridade da dureza da matriz a altas temperaturas, além de proporcionar maior resistência ao desgaste.

Quanto aos demais portadores de liga utilizados, foi considerada a possibilidade dos elementos endurecedores formarem solução sólida e a microestrutura da matriz apresentar baixa concentração de porosidades.

A figura 4.10 apresenta a microestrutura das matrizes de níquel, evidenciando a insolubilidade dos compostos de AlN e WC, e a presença de Fe livre em misturas com quantidades maiores de 10% m/m de ferro.

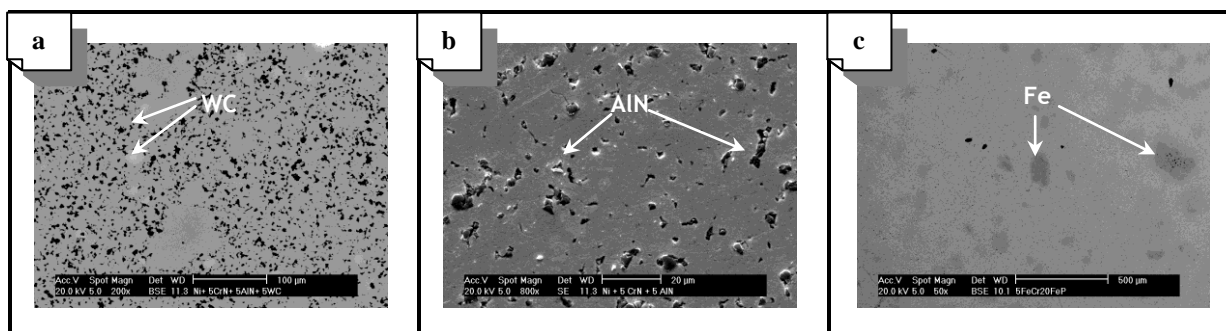


Figura 4.10- Microestrutura das matrizes de níquel com compostos não dissolvidos: (a) Carbetos: Ni5% WC, (b) Nitretos: Ni5% AlN e (c) Ferro-ligas: Ni20% FeCr5% FeP.

## 4.2 ESTUDO PRELIMINAR DA ESTABILIDADE/COMPATIBILIDADE TERMODINÂMICA ENTRE MATRIZ E ADITIVOS DE LUBRIFICANTE SÓLIDO

No presente capítulo são apresentados os resultados referentes ao estudo que teve por objetivo definir o tipo de fase de lubrificante sólido mais adequado para ser utilizado em uma matriz de níquel. Para isto foram realizados ensaios de sinterabilidade para avaliar a estabilidade das fases (reações entre aditivos de lubrificante sólido e matriz de níquel) durante o tratamento térmico de sinterização, bem como, a evolução microestrutural entre a matriz e o lubrificante sólido, ou seja, a microestrutura do compósito.

As amostras foram produzidas por compactação de misturas de pós. Como a cinética das reações é influenciada pelo tamanho de partícula, foram utilizados pós finos, como tipicamente utilizados na moldagem de pós por injeção. Como esta etapa do processo de desenvolvimento teve como objetivo avaliar a reatividade da fase lubrificante com a matriz (se deseja uma fase de lubrificante sólido insolúvel e dispersa na matriz), não houve a necessidade de preparação de amostras via moldagem de pós por injeção.

#### 4.2.1 Níquel + Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ )

Para avaliar a estabilidade da fase  $\text{MoS}_2$  na matriz de níquel e a evolução microestrutural durante a sinterização a  $1150^\circ\text{C}$ , foram realizados alguns ensaios de sinterização de compactados de misturas de pós de  $\text{Ni} + \text{MoS}_2$  ( $\text{Ni} + 10\% \text{ v/v}$  de  $\text{MoS}_2$ ).

O pó de  $\text{MoS}_2$  utilizado para o presente estudo apresenta morfologia irregular, na forma de plaquetas, conforme pode ser verificado na figura 4.11. O Pó de níquel utilizado foi o do tipo carbonila, descrito no Capítulo 3 (Procedimento Experimental).

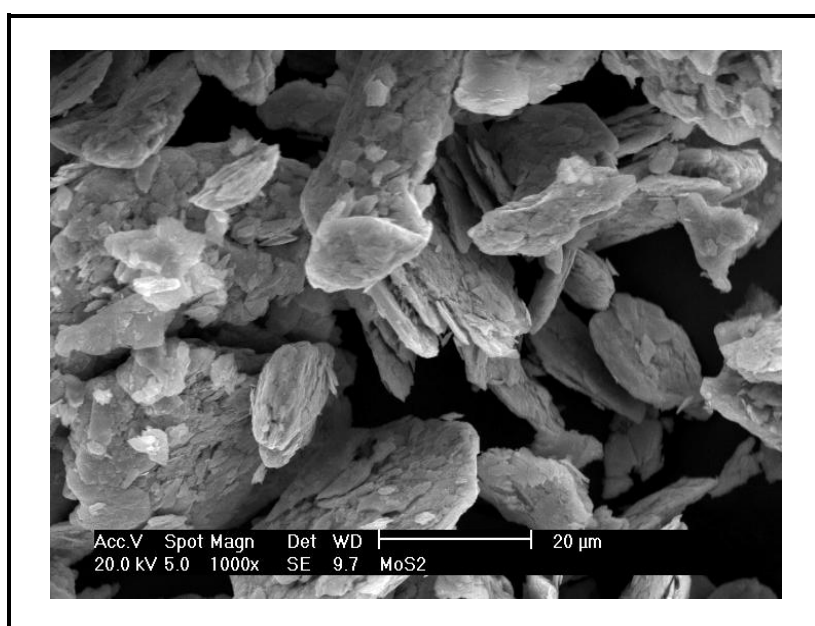


Figura 4.11- Morfologia das partículas de  $\text{MoS}_2$ .

Os resultados dos ensaios de sinterização de compactados de misturas de pós  $\text{Ni} + \text{MoS}_2$  mostram que durante a sinterização a  $1150^\circ\text{C}$ , o  $\text{MoS}_2$  reage com a matriz de níquel favorecendo a formação de nova fase de sulfeto, neste caso,  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . O Molibdênio liberado pela dissociação do  $\text{MoS}_2$  entra em solução sólida na matriz de níquel.

A figura 4.12 mostra a microestrutura obtida, evidenciando a formação de uma fase líquida durante a sinterização (fase identificada na figura pela letra A). Na solidificação da fase líquida, cristaliza-se a fase  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . Este composto foi identificado via difração de Raio-X (Figura 4.13). Análises de composição química da fase formada via EDS revelam a presença de 76,0% m/m de níquel, 22% m/m de enxofre e 1,43% m/m de molibdênio, confirmando a presença do composto  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  já identificado por difração de Raio-X.



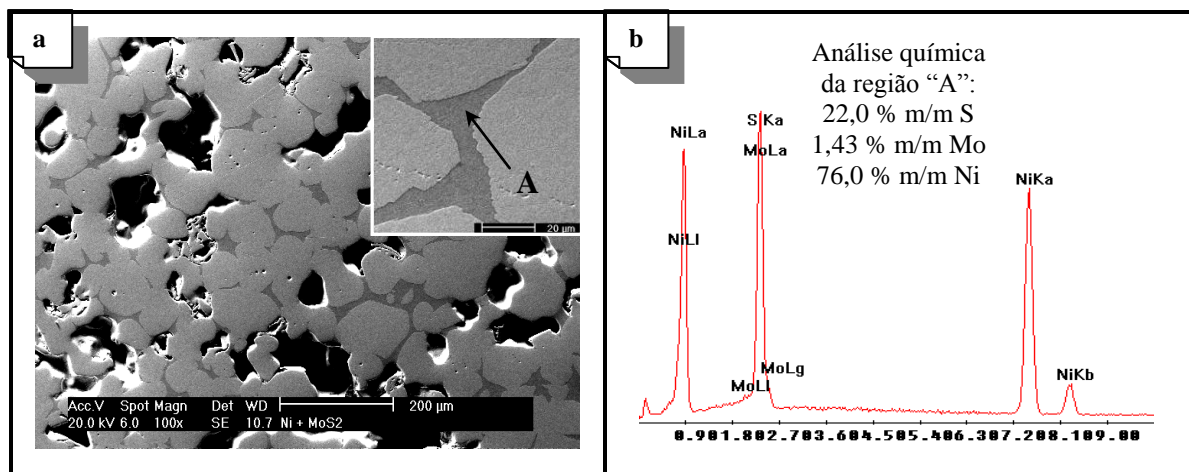


Figura 4.12– (a) Microestrutura do compósito Ni/MoS<sub>2</sub> evidenciando a formação de fase líquida durante a sinterização (detalhe A). (b) EDS da fase Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (região A da figura).

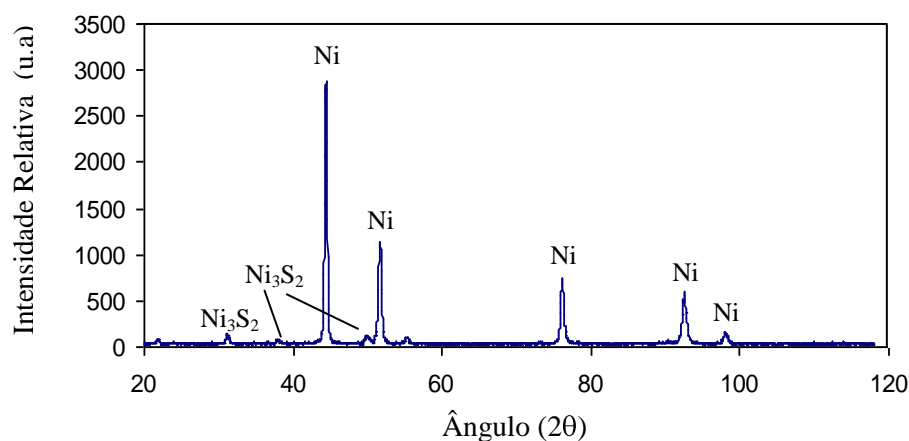


Figura 4.13- Difratometria de Raio-X de amostra obtida pela sinterização de compactado de mistura de pó de Ni + pó de MoS<sub>2</sub>, mostrando a ausência de MoS<sub>2</sub> e a presença de Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> após a sinterização.

Os resultados sugerem que não se utilize o MoS<sub>2</sub> para a obtenção de compósitos de baixo coeficiente de atrito com matriz de níquel via metalurgia do pó. Conforme proposto no presente trabalho e descrito no procedimento experimental, para produzir compósitos de baixo coeficiente de atrito via técnicas tradicionais da metalurgia do pó (processo mais econômico para a produção de peças acabas em série), é necessário utilizar lubrificante sólido inerte, isto é, que não reaja com a matriz durante a sinterização. Isto permitirá manter as partículas de lubrificante sólido dispersas na microestrutura do compósito, com tamanho, percentual volumétrico e livre caminho médio entre elas conforme proposto no projeto do material compósito.



#### 4.2.2 Níquel + Nitreto de Boro Hexagonal (h-BN)

Conforme Kimura *et al.* (1999), o h-BN tem ganhado atenção nos últimos anos devido suas propriedades tribológicas, além de suas propriedades similares ou superiores em determinadas condições em relação ao  $\text{MoS}_2$  e grafite.

Visando avaliar a estabilidade e a evolução microestrutural do compósito, foram produzidas misturas de Ni + h-BN (Ni + 10% v/v de h-BN). As misturas foram compactadas e sinterizadas na temperatura de 1150 °C em isoterma de 60 minutos. A figura 4.14 apresenta a morfologia das partículas de h-BN utilizadas.

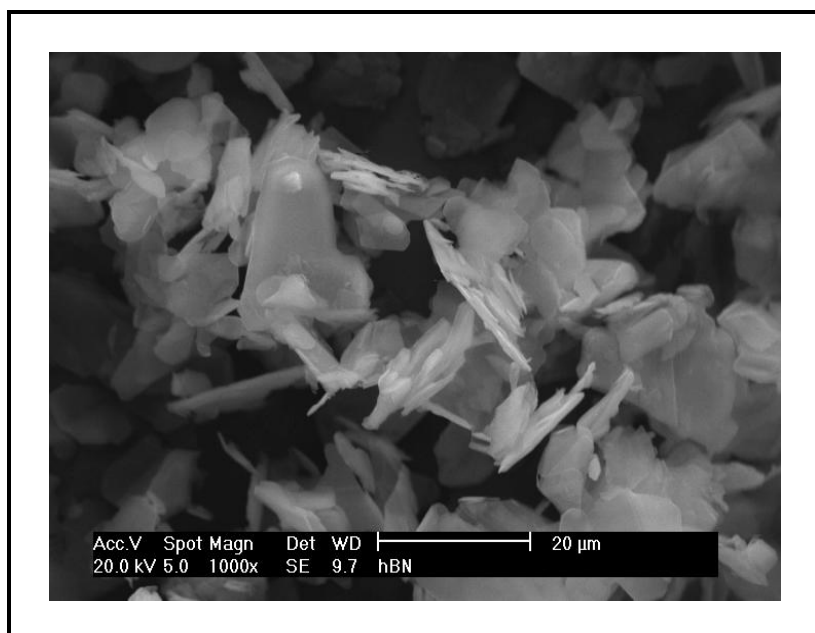


Figura 4.14- Morfologia das partículas de h-BN.

Após sinterização, foi observada a presença de h-BN homogeneamente distribuída na matriz de níquel, conforme presente na mistura antes da sinterização. A figura 4.15 apresenta a micrografia e o EDS do compósito (detalhe A) e a figura 4.16 apresenta o difratograma de Raio-X do compósito obtido.

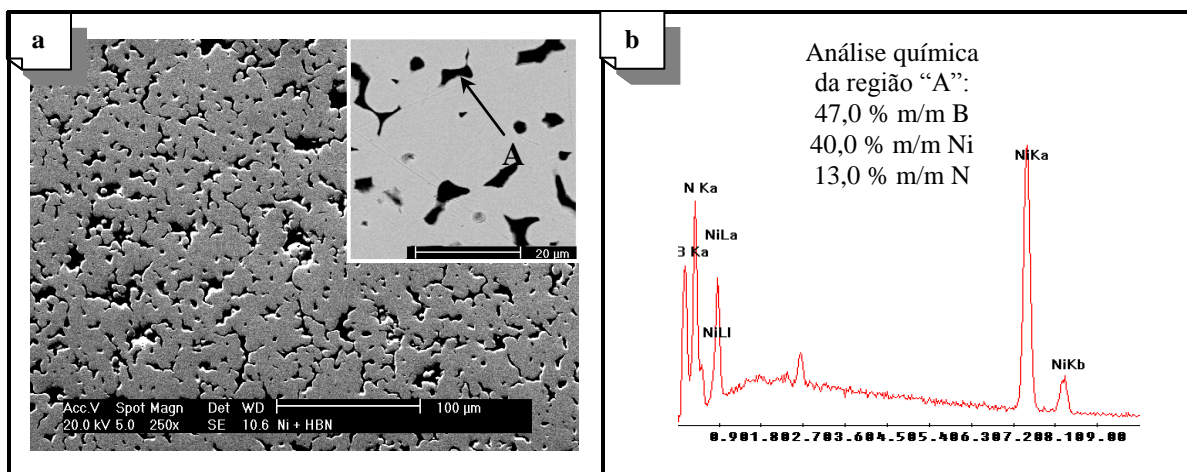


Figura 4.15– (a) Microestrutura do compósito Ni/h-BN. As regiões escuras assinaladas pela letra “A” contém as partículas dispersas de hBN. (b) EDS da fase dispersa (h-BN).

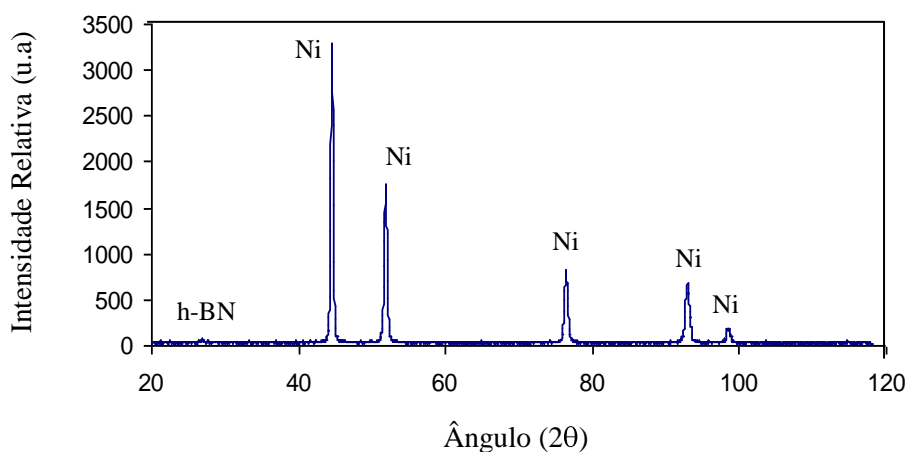


Figura 4.16- Difractometria de Raio-X do compósito Ni/h-BN.

A figura 4.17 apresenta respectivamente a topografia e microestrutura do compósito contendo 10 e 30% v/v de h-BN. O compósito apresentou boa sinterabilidade e verificou-se que o crescente conteúdo de lubrificante sólido tende a diminuir a densidade e a dureza do sinterizado. As análises de imagem demonstraram 15% e 31% de porosidade e presença de fase de h-BN nos compósitos em que foram adicionados 10% e 30% v/v de h-BN, respectivamente, ou seja, o h-BN adicionado não reagiu com a matriz.

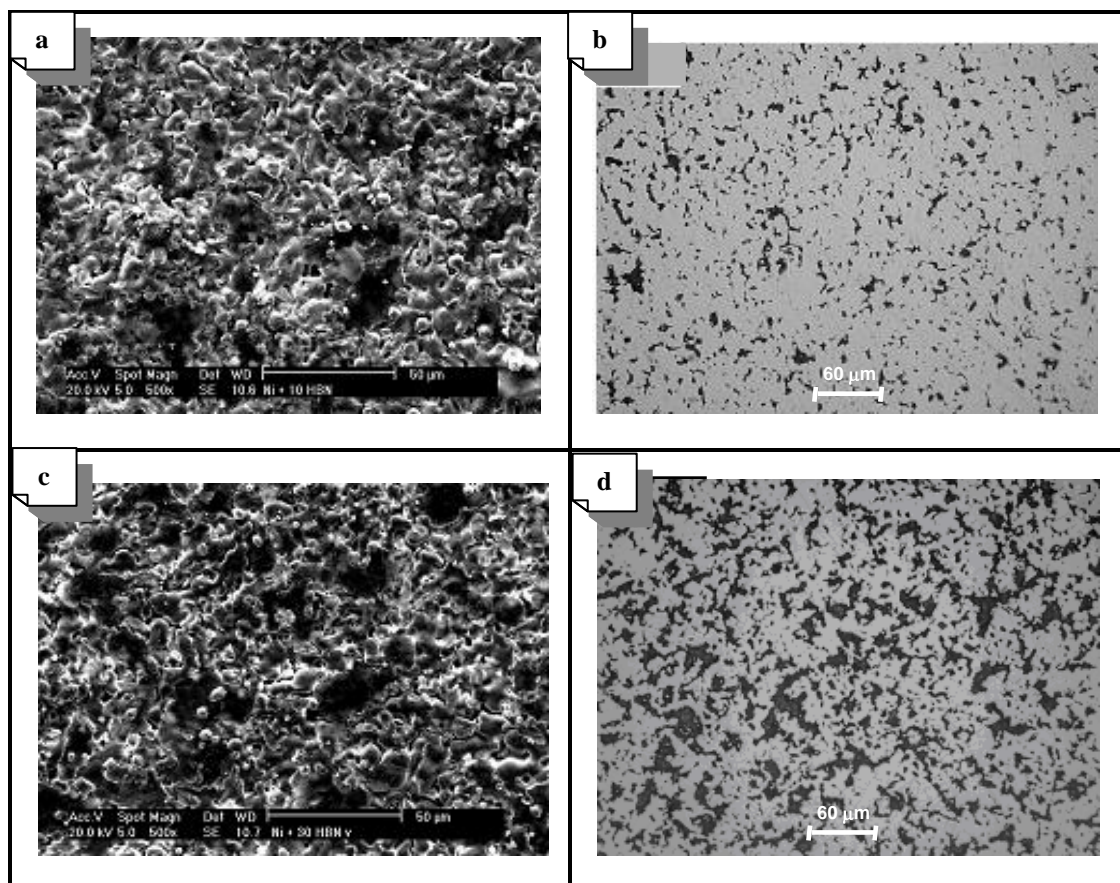


Figura 4.17- (a) Topografia do compósito Ni/h-BN (10% v/v), (b) Microestrutura do compósito Ni/h-BN (10% v/v), (c) Topografia do compósito Ni/h-BN (30% v/v), (d) Microestrutura do compósito Ni/h-BN (30% v/v).

A figura 4.18 apresenta a presença de h-BN disperso na superfície do compósito níquel/h-BN.

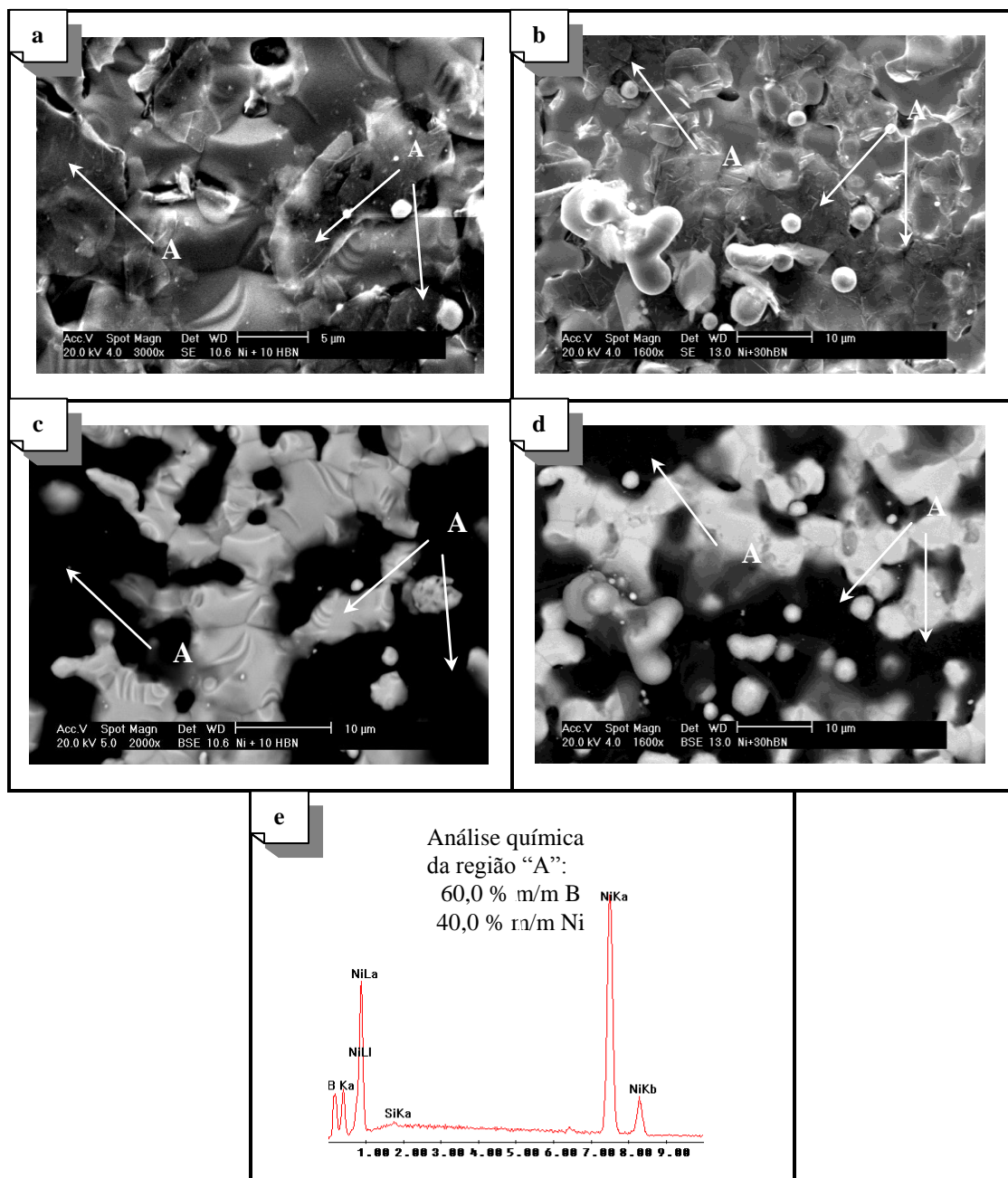


Figura 4.18- Topografia do compósito Ni/h-BN evidenciando a presença de h-BN (a) 10% v/v de h-BN SE, (b) 30% v/v de h-BN SE, (c) 10% v/v de h-BN BSE, (d) 30% v/v de h-BN BSE e (e) EDS do compósito com 30% v/v de h-BN. As regiões descritas por “A” representam a presença de h-BN.

### 4.2.3 Níquel + Grafite (C)

Para avaliar a estabilidade da fase de grafite na matriz de níquel e a evolução microestrutural durante a sinterização, foram realizados alguns ensaios de sinterização de compactados de misturas de pós Ni + C (Ni + 10% v/v de C). O pó de grafite utilizado para o presente estudo apresenta morfologia de plaquetas, conforme pode ser verificado na figura 4.19.

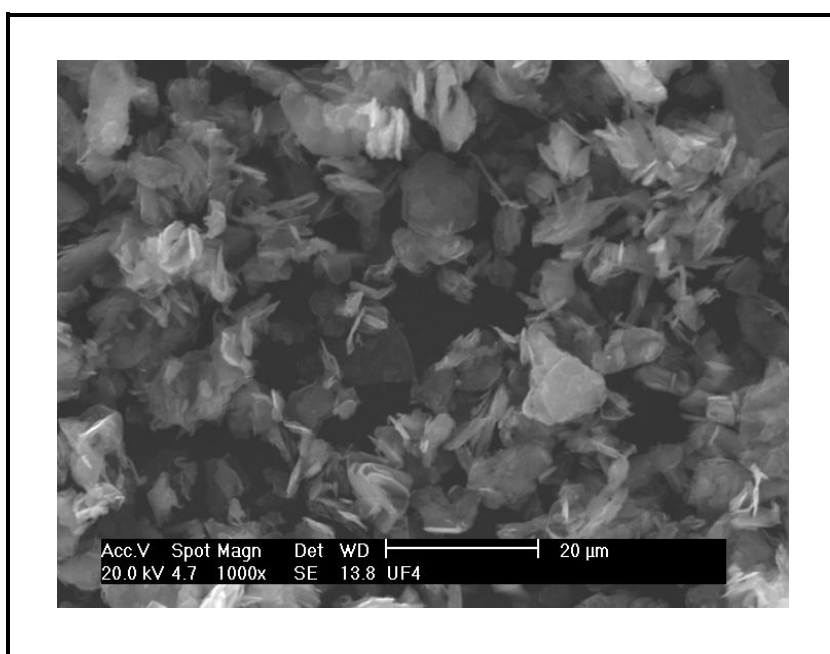


Figura 4.19- Morfologia das partículas de Grafite.

Após sinterização a 1150 °C, embora o carbono tenha baixa solubilidade no níquel, foi observada a presença de grafite homogeneamente distribuído na matriz. A figura 4.20 apresenta a micrografia e o EDS do compósito (detalhe A) do compósito obtido.



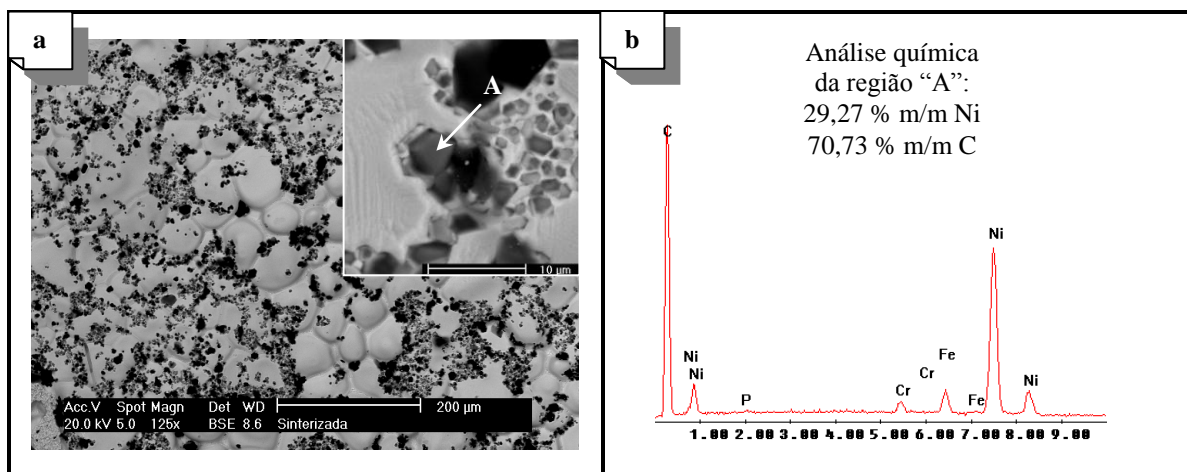


Figura 4.20– (a) Topografia do compósito Ni/C. As regiões escuras assinaladas por “A” representam as partículas dispersas de Grafite. (b) EDS da fase dispersa (C).

### 4.3 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PRODUZIDOS POR COMPACTAÇÃO DE PÓS

Foram desenvolvidos compósitos de níquel contendo lubrificante sólido disperso em volume pela técnica de compactação de pós (por metalurgia do pó convencional). Além da análise da microestrutura formada no compósito, foi avaliada a influência da composição química da matriz de níquel e do tipo de lubrificantes sólidos (h-BN e grafite) nas propriedades mecânicas obtidas em ensaios de dureza e ensaios tribológicos (coeficiente de atrito e desgaste).

Os resultados dos compósitos produzidos por compactação de pós são apresentados no presente capítulo.

#### 4.3.1 Influência do teor de fósforo da matriz de níquel para a obtenção de compósitos Ni/h-BN

Neste item são apresentados os resultados referentes ao estudo da sinterabilidade dos compósitos de h-BN disperso em ligas de Ni-Fe-Cr-P como matriz do compósito. Para avaliar

a influência do fósforo na sinterabilidade do material compósito foram utilizadas duas ligas com teores variados de fósforo (Ni5%FeCr2%FeP (0,3% m/m P) e Ni5%FeCr5%FeP (0,75% m/m P). O teor de partículas de lubrificante sólido adicionado foi de 10% v/v de h-BN. As amostras foram compactadas a 600 MPa e sinterizadas a 1150 °C por 60 minutos em plasma.

A figura 4.21 apresenta a microestrutura dos compósitos obtidos. A figura 4.21(a) apresenta o compósito na qual foi utilizada matriz de níquel com o teor de 0,3% m/m de fósforo. As regiões escuras representam as partículas de lubrificante sólido h-BN com tamanho entre 10-20 µm e poros. O compósito apresentou densidade relativa de aproximadamente 91% enquanto que a liga metálica utilizada como matriz do compósito apresentou 94% de densidade relativa. A dureza do compósito foi de 236 HV 0,025 (±34,25).

A figura 4.21-(b) apresenta a micrografia do compósito na qual foi utilizada uma matriz de níquel cuja composição apresenta 0,75% m/m de fósforo. A densidade relativa do compósito apresentou valor idêntico ao da matriz, ou seja, 86%. A dureza do compósito foi de 326 HV0,025 (±38,90), superior ao compósito da figura 4.21-(a), devido a alta dureza da fase de fosfeto presente na microestrutura. Pode-se observar a formação de aglomerados de h-BN com tamanho entre 50-100 µm e pouca porosidade. Este efeito deve-se a formação de fase líquida de fosfeto durante a sinterização que carrega as finas partículas de aproximadamente 10 µm do lubrificante dispersas na microestrutura durante a coalescência dos poros.

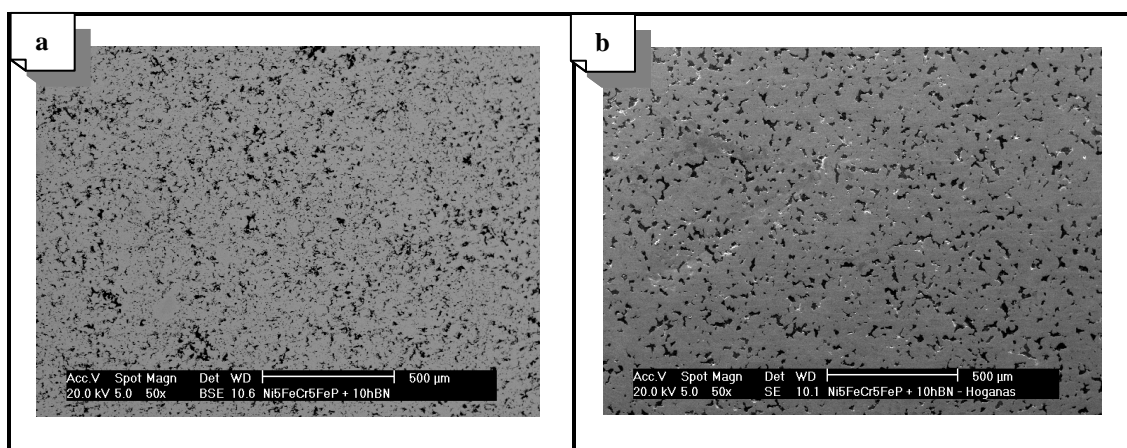


Figura 4.21- Influência da concentração de fósforo da liga na microestrutura dos compósitos com 10% v/v de h-BN: (a) Matriz com 0,3% m/m de fósforo e (b) Matriz com 0,75% m/m de fósforo.

Quando os compactados verdes da mistura dos componentes da liga (Ni + Fe-Cr + Fe-P) são aquecidos, ocorre a interdifusão destes componentes, visando a redução dos gradientes

de potencial químico. Os portadores de Fe-Cr entram em solução na matriz de níquel, mas pouco do níquel se dissolve no Fe-P. Próximo a 1000 °C, ocorre a formação de uma fase líquida de fosfeto  $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ . A formação de uma fase líquida durante sinterização geralmente está associada a obtenção de produtos com altas densidades e melhores propriedades mecânicas. Conforme Zapata (1985), três passos no processo de densificação são observados na troca de microestrutura: i) formação de uma fase líquida e fluxo do líquido no qual o processo corresponde ao rearranjo de partículas, ii) aumento da densidade por solução-precipitação e iii) coalescência, em alguns casos, que tem um abaixamento da densificação pela formação de um esqueleto sólido o qual é o processo predominante se o líquido não penetra completamente nos contornos de grãos sólidos. Nesta etapa, a sinterização funciona como sinterização em fase sólida convencional. A principal característica desta etapa é a possível formação de um esqueleto sólido rígido que limita a densificação, como pode ser observado através da microestrutura da figura 4.22-(b).

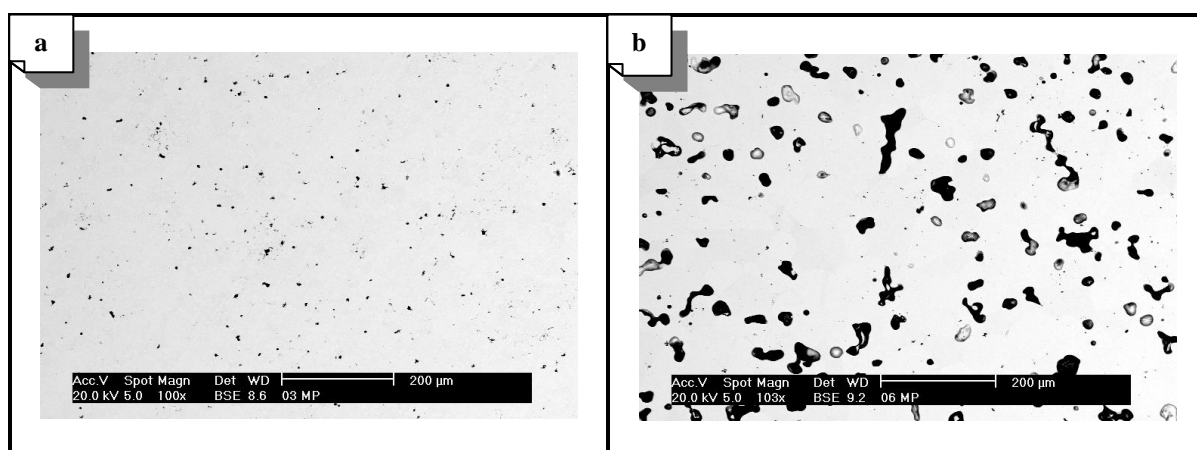


Figura 4.22- Ligas de Ni-Fe-Cr-P: (a) liga contendo 0,3% m/m de fósforo e (b) Liga contendo 0,75% m/m de fósforo.

Pode ser esperado que durante o processo de sinterização, um certo número de grãos sejam orientados de forma que a energia do contorno de grão seja duas vezes menor que a energia de interface sólido-líquido e consequentemente o líquido não penetrará completamente entre grãos. Desta forma, onde ocorrer molhamento completo, qualquer aglomerado sólido será destruído e o crescimento de grão será muito pequeno. Por outro lado, o molhamento incompleto provavelmente não afetará muitos aglomerados e então poderá ocorrer o crescimento de grão. Isso pode ser observado nas ligas com crescente conteúdo de



Fe-P, cujo portador ativa a formação da fase líquida de fosfeto durante sinterização e faz com que aumente o tamanho de grão e poros (Figura 4.6, capítulo 4.1.1).

No caso do compósito (liga + h-BN), no processo de mistura, pós da liga são parcialmente cobertos por partículas do lubrificante sólido pela ação cisalhante entre os constituintes da mistura. Durante a compactação, as tensões mecânicas favorecem com que as partículas de lubrificante se alojem nos interstícios dos pós da liga. Para o compósito cuja liga contém 0,3% m/m de fósforo, durante a fase de sinterização, as partículas de lubrificante dificultam a sinterabilidade do compósito devido sua dispersão sobre as partículas metálicas. Isto resulta em um material com maior dispersão de poros (Figura 4.22-(a)). No caso do compósito cuja liga contém 0,75% m/m de fósforo, a formação da fase líquida de fosfeto durante sinterização movimenta as partículas do lubrificante (presentes na superfície e interstícios dos pós metálicos da liga) aglomerando-as em regiões vazias, favorecendo assim, a formação de *necks* entre as partículas metálicas e o maior grau de continuidade da matriz. A figura 4.23 representa esquematicamente o carregamento das partículas de lubrificante sólido durante a etapa de sinterização em fase líquida.

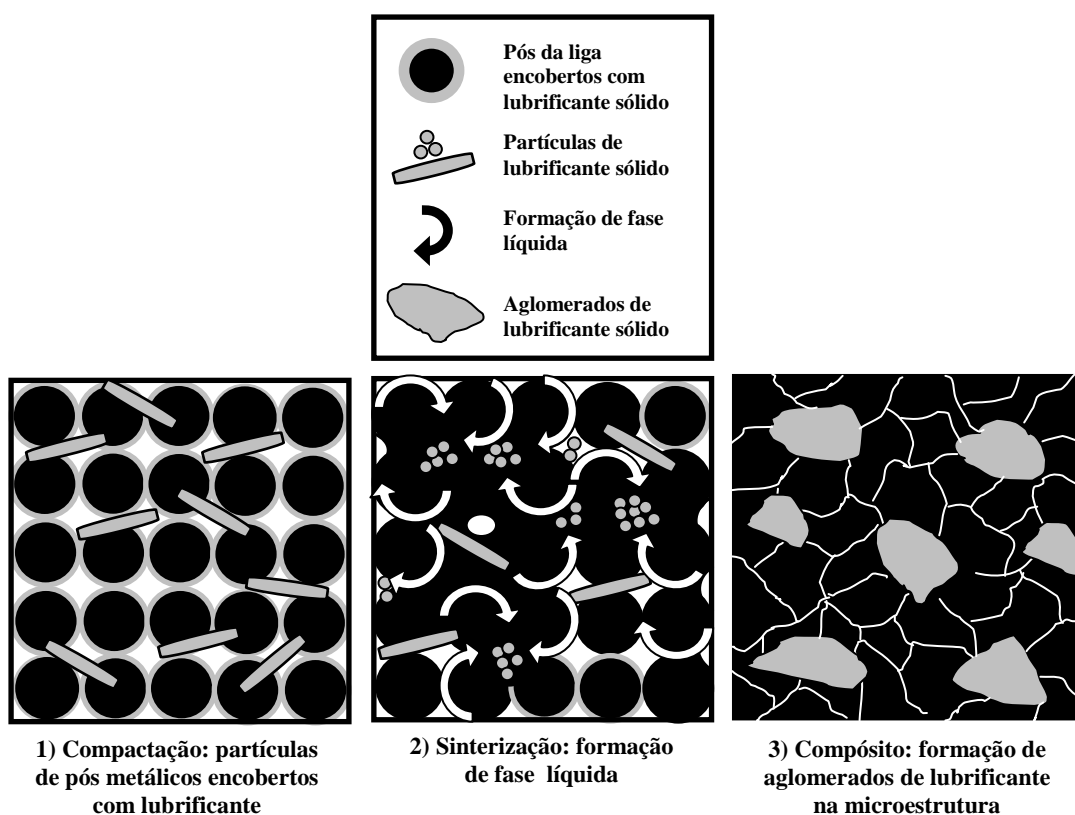


Figura 4.23- Esquema evidenciando formação de aglomerados durante a sinterização em fase líquida.

Observando-se a microestrutura das duas ligas (com 0,3 e com 0,75% m/m de P) apresentadas na figura 4.22, pode-se observar o efeito da presença da fase líquida de  $(\text{Fe, Ni})_3\text{P}$ , ou seja, a presença de fase líquida durante a sinterização leva à um aumento do tamanho médio dos poros (coalescimento dos poros) e aglomeração das partículas de hBN adicionadas a mistura dos pós, modificando, em decorrência, o livre caminho médio entre as partículas de lubrificante sólido.

A figura 4.24 apresenta a interface matriz-lubrificante sólido obtida devido a formação de fase líquida resultante da matriz de níquel contendo concentração de 0,75% de fósforo. As partículas de h-BN apresentam-se homogeneamente dispersas na microestrutura.

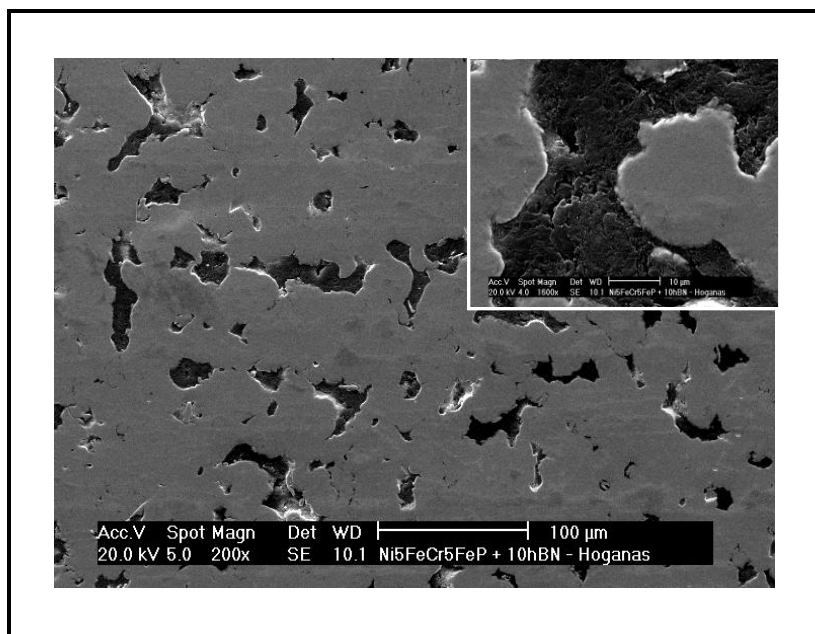


Figura 4.24- Microestrutura do compósito (10% v/v de h-BN) evidenciando as partículas de 2<sup>a</sup>. fase (regiões escuras) uniformemente distribuídas na matriz. O detalhe representa o aglomerado de partículas de h-BN.

Nesta etapa, decidiu-se, em função dos resultados, utilizar principalmente a liga contendo 0,75% m/m de fósforo para matriz dos compósitos em desenvolvimento, devido a sua maior dureza e devido ao fato de o compósito e a matriz apresentarem a mesma densidade relativa.

### 4.3.2 Influência do tipo (morfologia) de lubrificante sólido de h-BN utilizado e propriedades microestruturais e físicas obtidas

Nesta etapa foi avaliada a influência do tipo de lubrificante sólido (morfologia) quanto à densificação dos compósitos gerado na sinterização (h-BN em matriz a base de ligas de Níquel). A densidade final do compósito é um fator importante para dar resistência ao material, pois está relacionado diretamente com a quantidade de poros presentes.

Devido ao compósito apresentar durante etapa de preparação (mistura e compactação) a formação de um “filme de h-BN” sobre as partículas de pós metálicos da matriz (espalhamento da fase de baixa tensão de cisalhamento sobre a superfície dos pós metálicos), a retração durante a etapa de sinterização é parcialmente prejudicada, produzindo um compósito de baixa densidade (maior porosidade). Desta forma, o menor grau de continuidade da matriz metálica (devido interrupção da continuidade pela presença de poros + fases de lubrificante de baixa resistência) possibilita obter compósito com propriedades mecânicas comprometidas após sinterização.

Para tanto, foram avaliados dois lubrificantes de h-BN designados comercialmente por AC6004 e HCPH, fornecidas pela GE e com características morfológica diferentes. As partículas de HCPH apresentam partículas aglomeradas formando nódulos compactos do lubrificante. As partículas de AC6004 apresentam-se na forma de plaquetas. Ambas as partículas, possuem tamanho médio de partículas de 10  $\mu\text{m}$  e foram consideradas neste trabalho.

A figura 4.25 apresenta a micrografia dos compósitos sinterizados com 10% v/v de h-BN dos tipos HCPH e AC6004. O detalhe da micrografia representa a morfologia do tipo de partícula de h-BN utilizado. Pela análise de imagem (Software Imago) pôde-se observar que o compósito contendo lubrificante sólido HCPH apresentou uma porosidade de 10% em relação ao compósito contendo lubrificante sólido AC6004, que apresentou uma porosidade de 5,8%. Isto está associado a densidade alcançada pelo sinterizado para o compósito contendo HCPH (5,79  $\text{g/cm}^3$ ) e AC6004 (6,41  $\text{g/cm}^3$ ). Os valores de densidade e porosidade encontrados estão diretamente relacionados a morfologia das partículas de h-BN adicionadas às misturas de pós. No caso do lubrificante do tipo HCPH, a morfologia nodular (aglomerados de partículas de h-BN), favorece a redução da densidade do compacto.

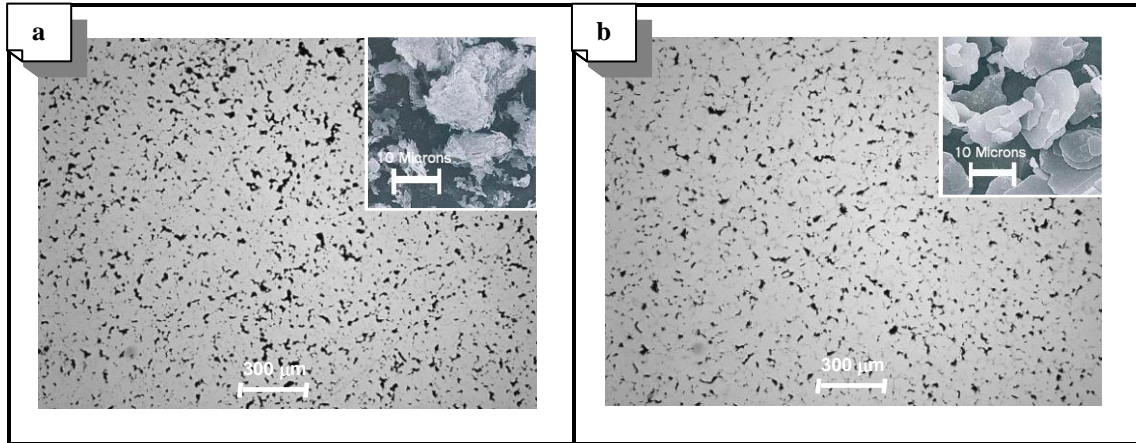


Figura 4.25– (a) Compósito Ni/h-BN contendo 10% v/v de partículas de lubrificante do tipo HCPH, (b) Compósito Ni/h-BN contendo 10% v/v partículas de lubrificante do tipo AC6004. As regiões escuras representam a distribuição da 2<sup>a</sup>. fase de lubrificante e porosidade. O detalhe das figuras (a) e (b) representam a morfologia das partículas de lubrificante sólido utilizadas.

Foram realizados ensaios de deslizamento alternado nos compósitos contendo os lubrificantes sólidos do tipo AC6004 e HCPH. Foi utilizada uma carga constante de 500 g, uma esfera de 10 mm de diâmetro, uma frequência de 2 Hz e uma amplitude de 2mm, ao ar e sem lubrificação. O tempo de duração de cada ensaio foi de uma hora. Foram monitorados o coeficiente de atrito e o potencial de contato durante cada ensaio. Os ensaios apresentam uma evolução de coeficiente de atrito com a distância de deslizamento bastante semelhante, como é exemplificado na figura 4.26. O coeficiente de atrito sobe rapidamente no início do ensaio, mas após algum tempo, estabiliza-se. O potencial de contato apresentou comportamento bem menos regular (Figura 4.27). Não foi possível estabelecer uma relação clara entre o coeficiente de atrito e o potencial de contato.

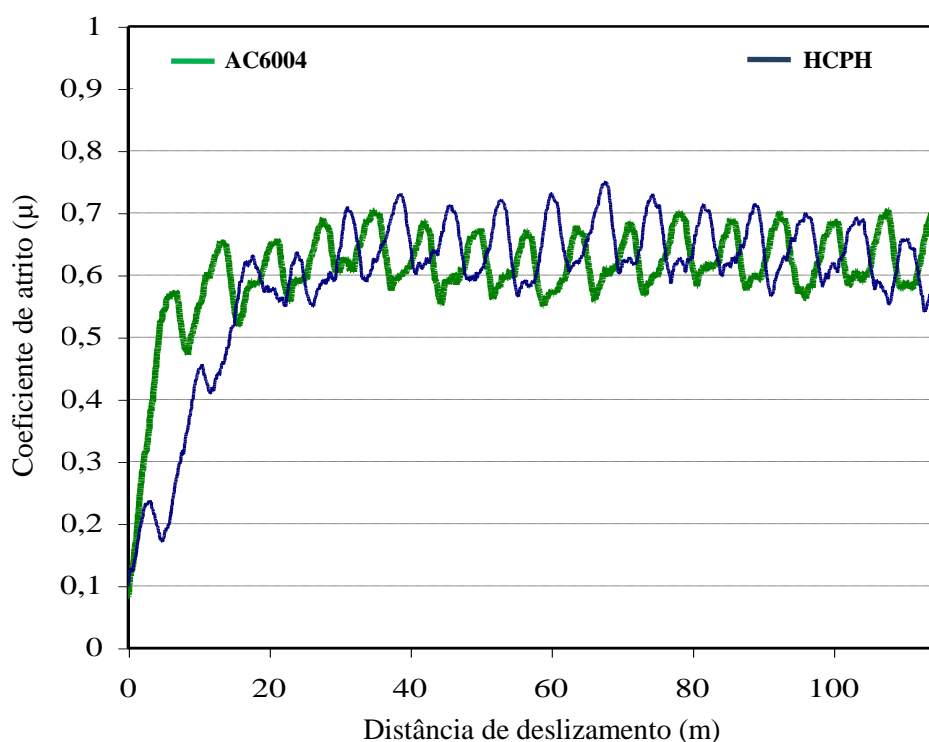


Figura 4.26- Exemplos de evolução do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento com o coeficiente de atrito para as amostras dos compósitos com h-BN dos tipos HCPH e AC6004.

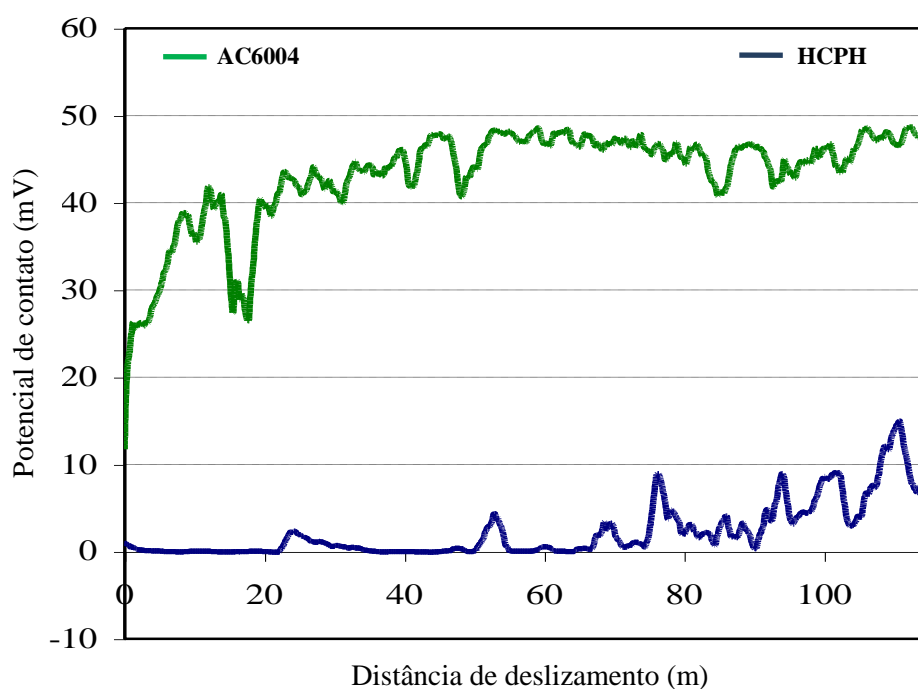


Figura 4.27- Exemplos de evolução do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento com o potencial de contato para as amostras dos compósitos com h-BN dos tipos HCPH e AC6004.

Desta forma, foi escolhido o lubrificante sólido do tipo AC6004 para o desenvolvimento dos compósitos Ni/h-BN.

Uma vez determinado o tipo de h-BN a ser utilizado, foram desenvolvidos compósitos por metalurgia do pó, variando-se o teor de h-BN às misturas. Misturas foram realizadas com a adição de 0; 3,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 30,0% v/v de h-BN com a liga de Ni-Fe-Cr-P, compactadas a 600 MPa e sinterizadas em reator assistido por plasma a 1150 °C por 60 minutos. A figura 4.28 apresenta a densidade teórica, densidade a verde e densidade de sinterizado das amostras em estudo.

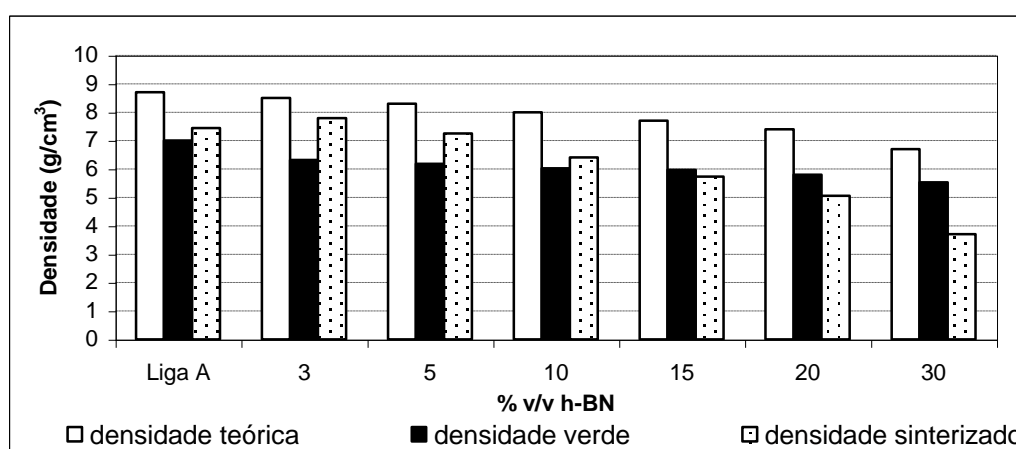


Figura 4.28- Densidade dos compósitos em função da quantidade de lubrificante sólido.

Pode-se observar que até 10% v/v de h-BN, os valores de densidade dos sinterizados são maiores em relação a densidade a verde, chegando a 80% de densidade relativa. A partir deste valor, a densidade dos compósitos decresce, chegando a 50% com a adição de 30% v/v de lubrificante sólido. A figura 4.29 apresenta a variação dimensional dos compósitos. A matriz apresenta contração máxima de aproximadamente 10%. A partir de 10% v/v de h-BN os compósitos sofrem expansão, chegando a valores de 30% com a adição de 30% v/v h-BN.

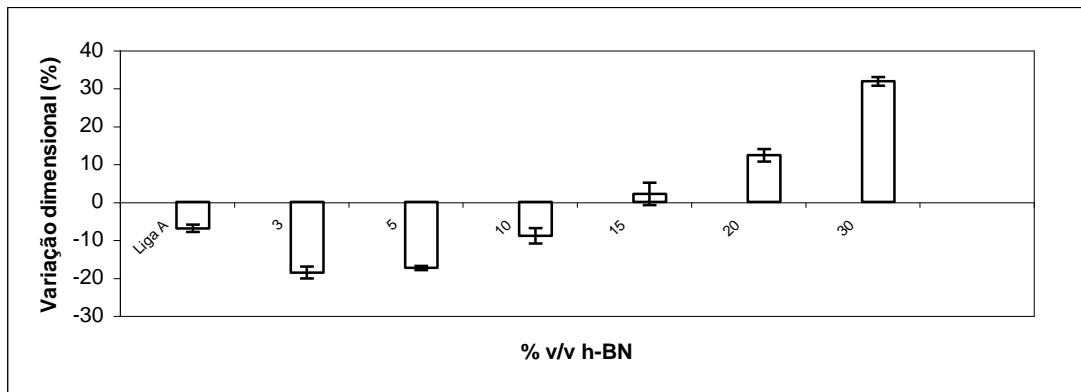


Figura 4.29- Variação dimensional dos compósitos em função da concentração de lubrificante sólido.

Quanto à microdureza, conforme a figura 4.30, a presença de maior concentração de porosidades leva ao decréscimo da dureza dos compósitos. Os compósitos com até 10% v/v de h-BN apresentaram durezas entre 320 a 370 HV 0,025. A figura 4.31 apresenta a microestrutura dos compósitos. As regiões escuras representam presença de partículas de lubrificante sólido e porosidade.

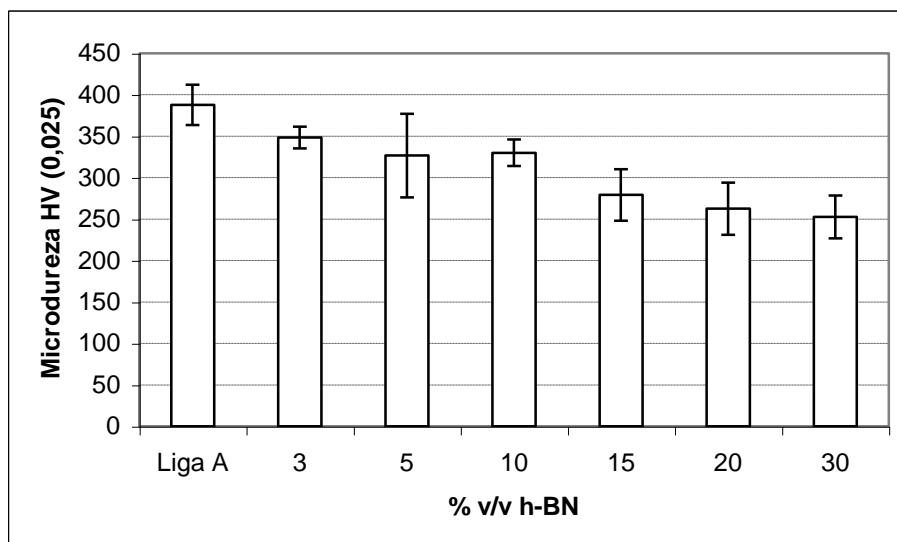


Figura 4.30- Microdureza dos compósitos em função da concentração de lubrificante sólido.

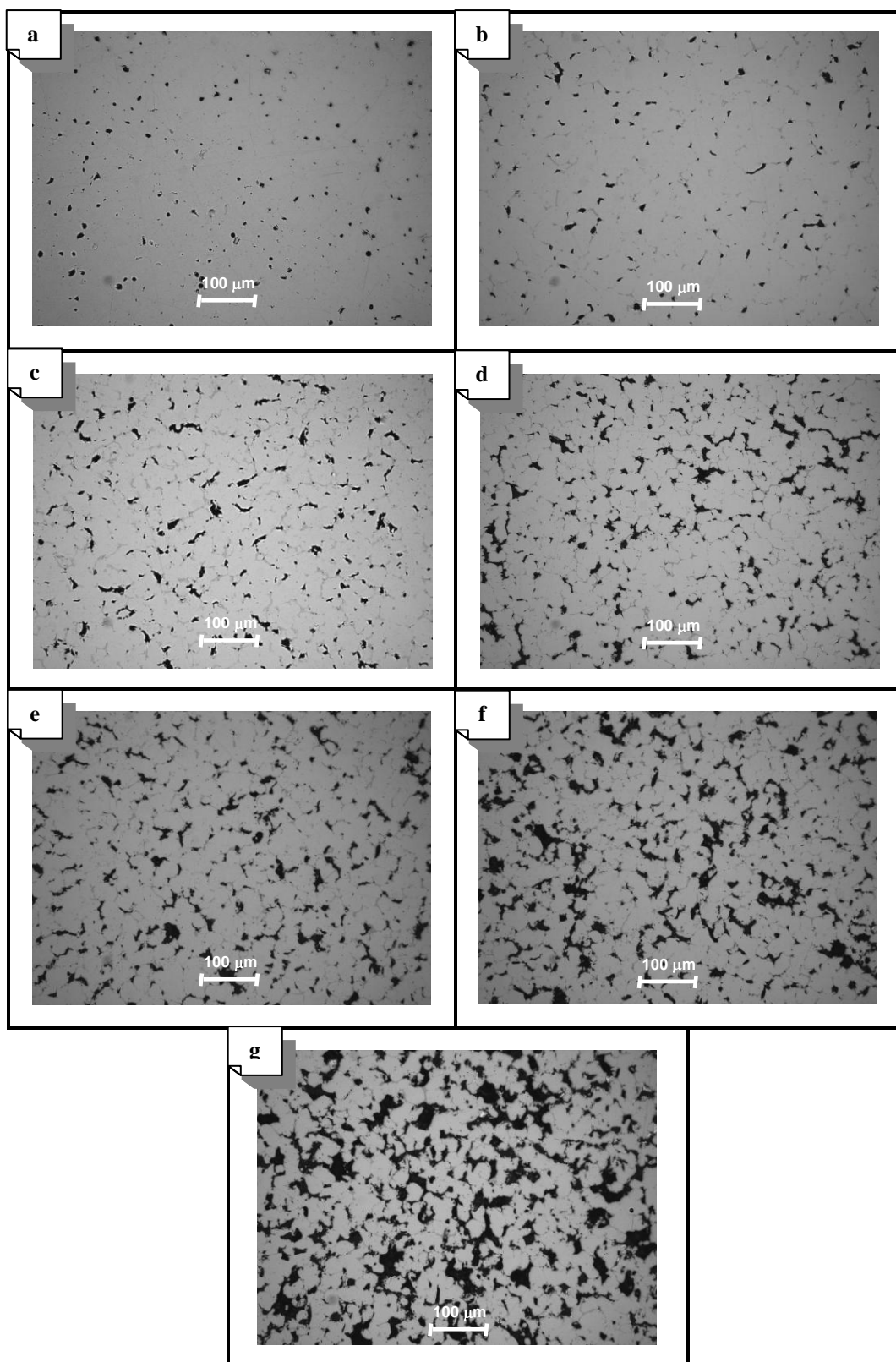


Figura 4.31- Microestrutura dos materiais compósitos obtidos por M/P: (a) 0,0% v/v de h-BN (matriz), (b) 3,0% v/v de h-BN, (c) 5,0% v/v de h-BN, (d) 10,0% v/v de h-BN, (e) 15,0% v/v de h-BN, (f) 20,0% v/v de h-BN e (g) 30,0% v/v de h-BN.



Foram realizados ensaios de deslizamento alternado na liga de níquel e no compósito com 10,0% v/v de h-BN, conforme capítulo 3.5.8. A figura 4.32 apresenta os resultados alcançados. Foi observado que o atrito sobe ligeiramente, até atingir valores relativamente elevados e, em seguida, decresce ligeiramente, até atingir um patamar. Isto sugere a formação ou remoção de algum produto triboquímico para as distâncias intermediárias de deslizamento, cujo efeito desaparece para as distâncias finais. Porém, os níveis de atrito atingidos pela amostra com adição de h-BN são apenas ligeiramente inferiores aos da liga de níquel.

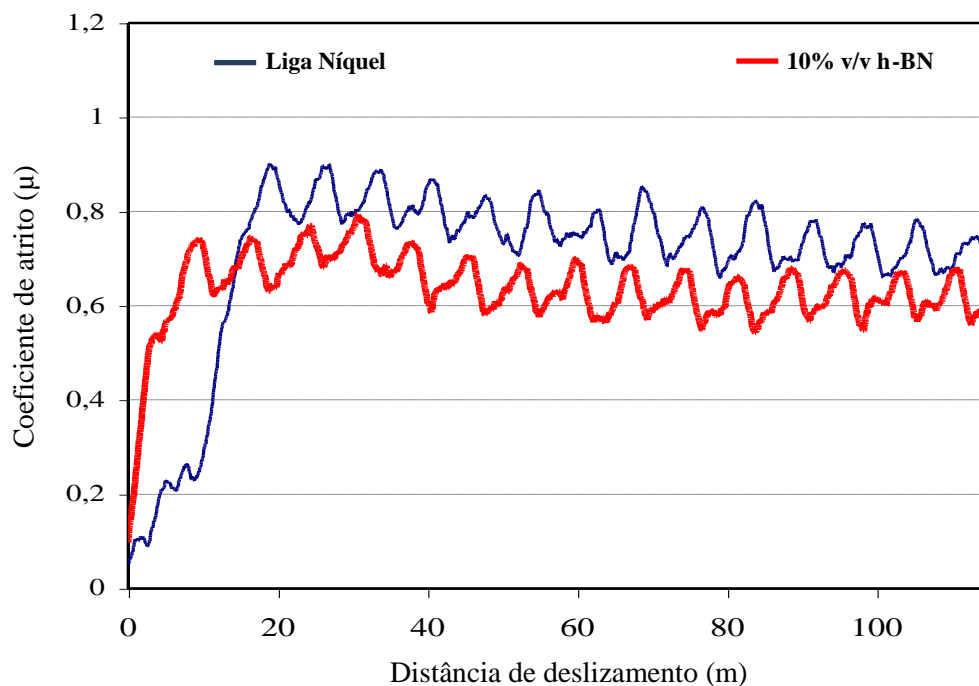


Figura 4.32- Evolução do coeficiente de atrito com a distância de deslizamento para a matriz de níquel e o compósito (10% v/v de h-BN).

Quanto ao potencial de contato, este cresceu de forma acelerada na região inicial de deslizamento e depois de forma bem mais gradual na região intermediária de deslizamento, estabilizando em valores mais altos para as maiores distâncias de deslizamento, onde o atrito havia estabilizado num patamar inferior. A liga e o compósito apresentaram um coeficiente de atrito de aproximadamente 0,60 e 0,70, respectivamente.

Foram também medidos os volumes das crateras de desgaste geradas nos corpos de prova e no contra corpos durante os ensaios de deslizamento utilizando-se interferometria ótica. A amostra compósita apresentou menor desgaste em relação à liga de níquel.

Para complementar o ensaio de desgaste, foram realizados ensaios de microabrasão na amostra. Os ensaios de microabrasão utilizaram uma esfera de 30 mm, uma mistura abrasiva de água destilada e SiC (75 g abrasivo/100 g água) e uma carga estática de 0,5 N. A rotação do eixo foi mantida constante em 150 rpm, o que representa uma velocidade entre a esfera e a superfície da amostra de  $0.11 \text{ ms}^{-1}$ . Foram realizados ensaios a intervalos de tempo regulares (1, 2, 3, 4, 5 e 6 minutos) no mesmo local, de modo a detectar-se a ocorrência do regime permanente de desgaste.

Para a liga de Níquel, o coeficiente de desgaste sobe nos instantes iniciais e após 4 minutos estabiliza-se em um patamar superior. Para as amostras compósitas, o coeficiente de desgaste tem uma tendência inicial de queda, estabilizando-se posteriormente em um patamar inferior. As amostras de ligas de níquel ( $30,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$ ) apresentaram desgaste superior às amostras compósitas ( $25,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$ ).

#### **4.3.3 Influência do lubrificante sólido Grafite e propriedades microestruturais e físicas obtidas**

Frente aos resultados previamente alcançados na etapa anterior, podemos observar que a dureza obtida com a adição de 5 e 10% v/v de h-BN apresentaram valores similares. Desta forma, realizou-se misturas com a adição de 5% v/v de h-BN e 1% v/v de grafite. As amostras foram compactadas a 600 MPa e sinterizadas em plasma a 1150 °C por 60 minutos. A figura 4.33 apresenta a microdureza obtida com a adição de grafite. Pode-se observar um aumento na microdureza, de 320 a 370 HV0,025 para o compósito contendo grafite em relação ao compósito sem a presença de grafite.

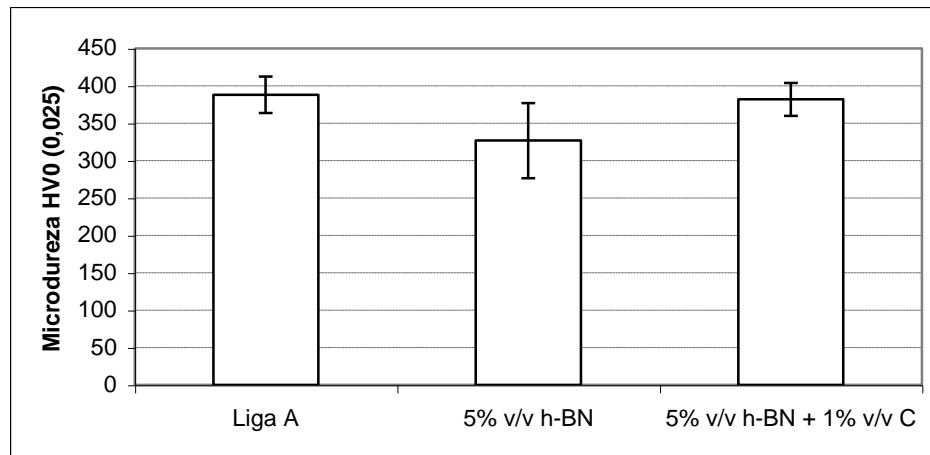


Figura 4.33- Microestrutura dos materiais compósitos obtidos por M/P: (a) 0,0% v/v de h-BN (matriz), (b) 5,0% v/v de h-BN, (c) 5,0% v/v de h-BN e 1 % v/v de C.

A microestrutura dos compósitos é apresentada na figura 4.34. A presença de grafite melhorou a microestrutura, apresentando melhor dispersão das fases de h-BN e C.

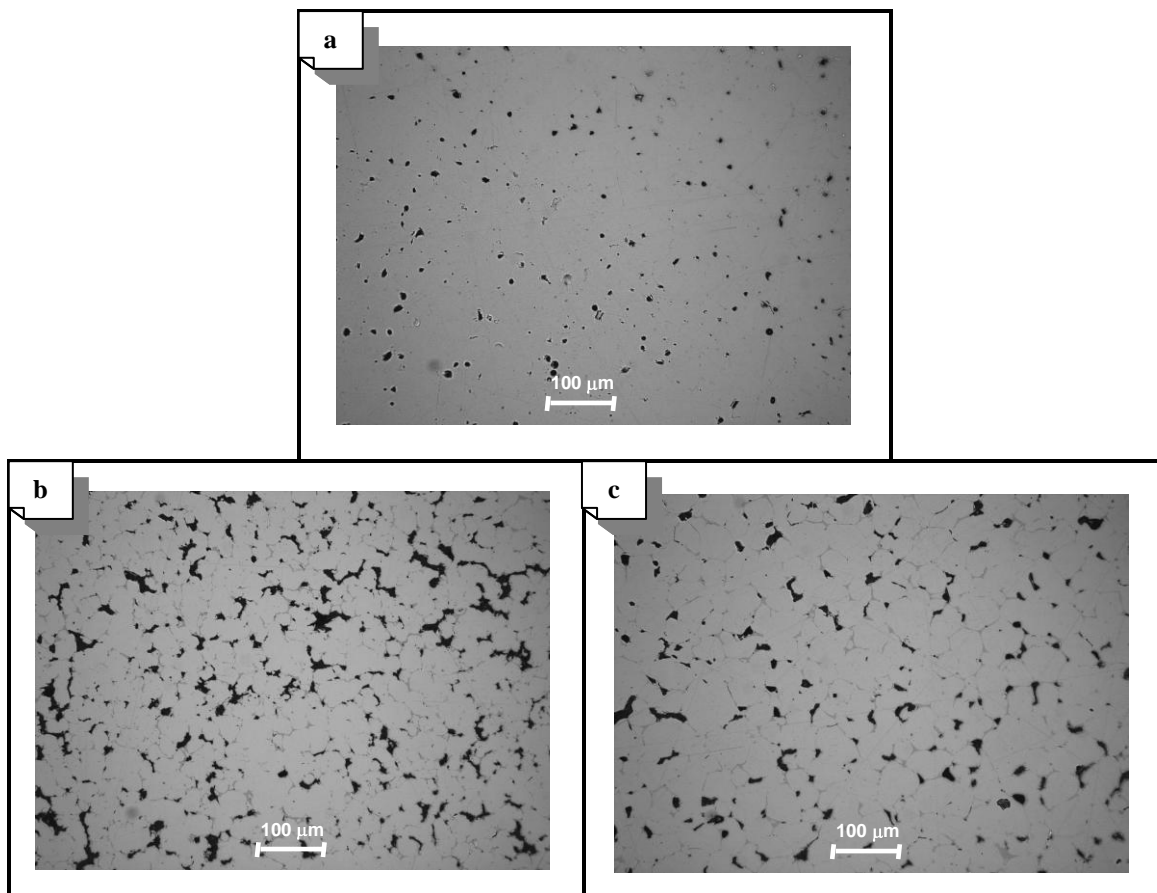


Figura 4.34- Microestrutura dos materiais compósitos obtidos por M/P: (a) 0,0% v/v de h-BN (matriz), (b) 5,0% v/v de h-BN e (c) 5,0% v/v de h-BN e 1% v/v de C.

Foram realizados ensaios de deslizamento alternado na amostra contendo h-BN e C seguindo as mesmas condições anteriores. Os resultados são apresentados na figura 4.35. Observou-se que a amostra apresentou um baixo coeficiente de atrito, desde o início do ensaio em um patamar com valor bastante reduzido, de 0,070, característico de lubrificação sólida eficiente. O potencial de contato sobe rapidamente durante a parte inicial do deslizamento e em seguida estabiliza-se em um patamar elevado. O compósito com 5% v/v de h-BN, sem a presença da fase grafite, apresentou comportamento e coeficiente de atrito similar ao compósito contendo 10% v/v de h-BN, ou seja, aproximadamente 0,6. Isto sugere que a grafite tem influência direta no comportamento tribológico do compósito, principalmente quanto ao baixo coeficiente de atrito.

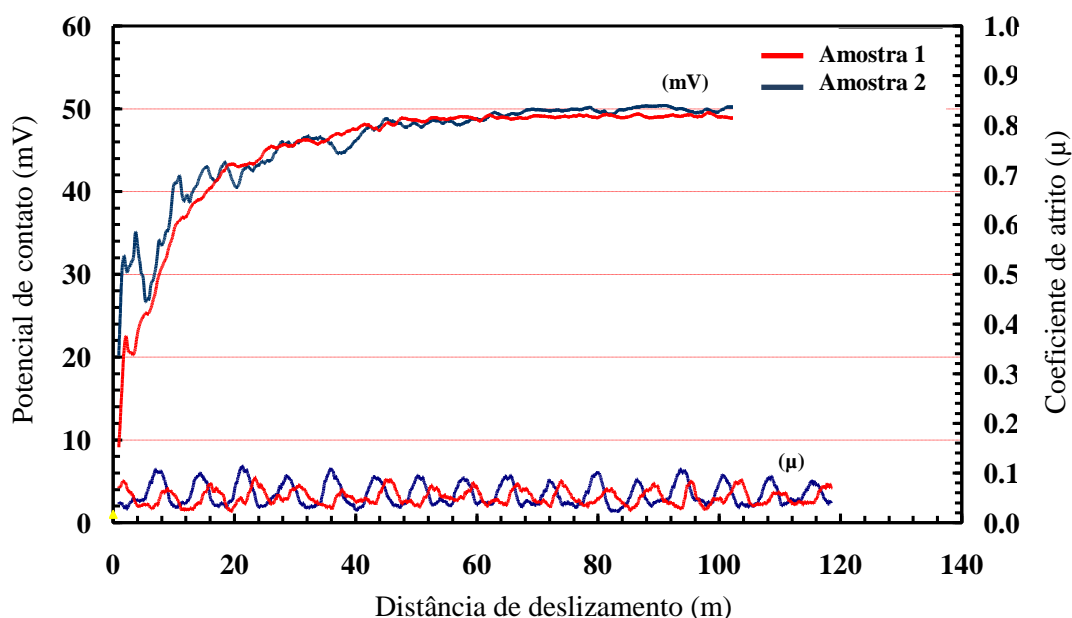


Figura 4.35- Evolução do coeficiente de atrito e potencial do contato com a distância de deslizamento para dois testes realizados com compósitos contendo 5% v/v de h-BN e 1% v/v de C.

Foram também medidos os volumes das crateras de desgaste geradas nos corpos de prova e nos contra-corpos durante os ensaios de deslizamento utilizando-se interferometria ótica. A amostra apresentou baixo desgaste do contra-corpo, que era uma esfera de aço 52100. A amostra sofreu um desgaste muito pequeno, não chegando a formar uma cratera de desgaste bem definida. Dessa forma, não foi possível quantificar o desgaste a partir da medição interferométrica da cratera de desgaste. A figura 4.36 apresenta a correlação e coeficiente de

atrito médio para a liga de níquel e para os compósitos contendo h-BN (HCPH e AC6004) e h-BN/C (AC6004/C).

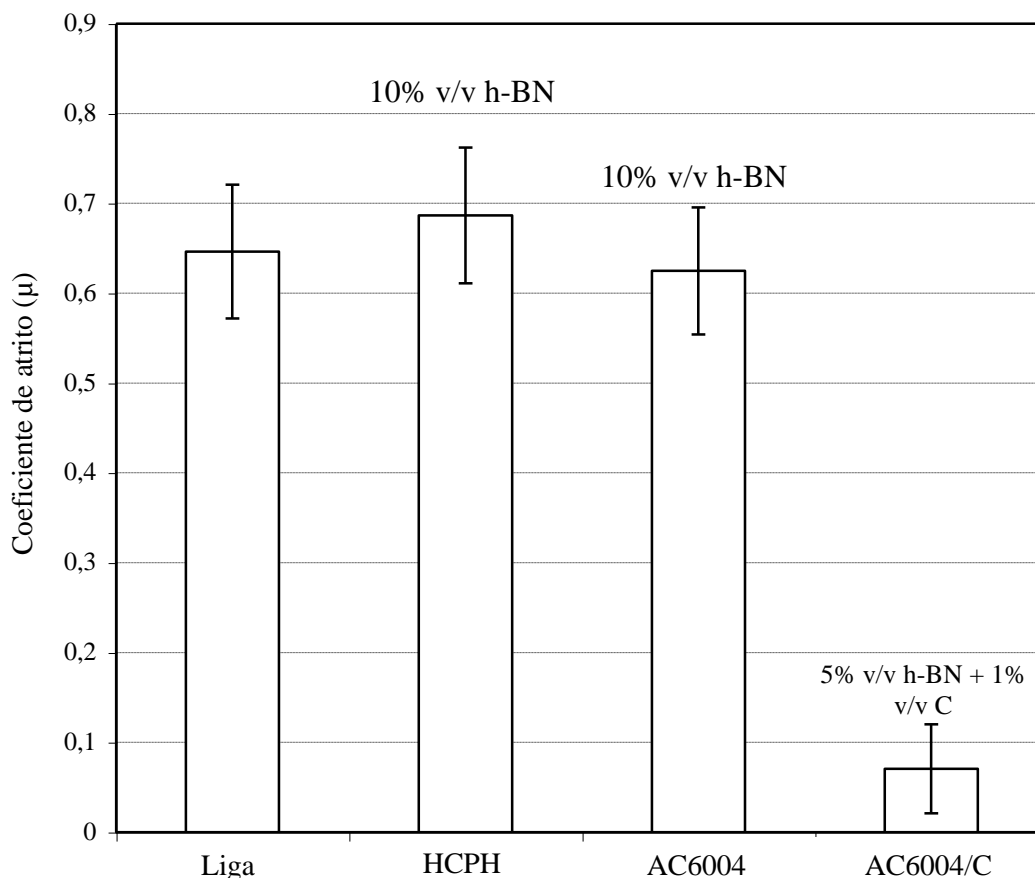


Figura 4.36- Coeficientes de atrito médios.

Para complementar o ensaio de desgaste, foram realizados ensaios de microabrasão na amostra. Os ensaios de microabrasão utilizaram uma esfera de 30 mm, uma mistura abrasiva de água destilada e SiC (75 g abrasivo/100 g água) e uma carga estática de 0,5 N. A rotação do eixo foi mantida constante em 150 RPM, o que representa uma velocidade entre a esfera e a superfície da amostra de  $0.11 \text{ ms}^{-1}$ . Foram realizados ensaios a intervalos de tempo regulares (1, 2, 3, 4, 5 e 6 minutos) no mesmo local, de modo a detectar-se a ocorrência do regime permanente de desgaste.

Para todas as amostras, após um tempo de 4 minutos, o desgaste apresentou-se em regime permanente. A amostra apresentou a maior resistência ao desgaste abrasivo, K ( $19,42 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$ ).

#### 4.4 DESENVOLVIMENTO DE LIGA DE NÍQUEL E COMPÓSITOS PRODUZIDOS VIA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO

Nesta etapa foi estudado o comportamento da liga e dos compósitos produzidos via moldagem de pós por injeção.

##### 4.4.1 Desenvolvimento da liga de níquel via moldagem de pós por injeção

Esta etapa caracterizou uma etapa preliminar para avaliar o comportamento da liga de níquel pela moldagem de pós por injeção. Foi realizada a determinação da carga sólida para as misturas, além da determinação das condições de processamento (extração química e térmica). Os resultados obtidos estão correlacionados com as características microestruturais do material sinterizado.

###### 4.4.1.1 Determinação da carga crítica de ligantes

A massa de pó metálico juntamente com os elementos do sistema ligante (parafina, polipropileno e acetato polivinil-etileno) foram processadas com carga polimérica correspondente a 15% em massa, após determinação de carga crítica para a mistura.

Para determinação da carga crítica, foi realizado o ensaio de torque de mistura, onde a massa de pó metálico (níquel, Fe-Cr e Fe-P) juntamente com os elementos do sistema ligante (parafina, polipropileno e acetato polivinil-etileno) foram misturados em misturador *Haake* do tipo sigma, em temperatura de 180 °C, a 70 RPM. O monitoramento da carga crítica foi realizado pela adição de maneira progressiva de 100g de mistura de pó à massa de polímero plastificada. Com a adição de pós, a temperatura vai reduzindo e o torque aumentando e desta forma, uma mistura homogênea caracteriza-se por um torque baixo e constante. Como resultado da determinação da carga crítica para a liga em estudo, foi necessária uma quantidade de 85% m/m de pó metálico e 15% m/m de polímero, ou seja, aproximadamente 40% v/v de carga sólida, representada por pó metálico.

Neste caso, o grande volume de polímero necessário para homogeneização da mistura é justificada pela morfologia do principal constituinte da liga, o níquel carbonila, que apresenta morfologia pontiaguda. Após injeção dos corpos de prova, os mesmos foram submetidos à extração química e extração térmica sob fluxo de hidrogênio, conforme procedimento experimental.

Após o ciclo de extração térmica das ligas de níquel, foi observado que o aumento da quantidade do portador Fe-P adicionada à liga favorecia uma maior concentração de carbono retido nas amostras, o que indica que houve retenção de ligante (matéria orgânica) durante o ciclo de extração. Diante desta situação, utilizou-se segundo ciclo de extração térmica com taxa de aquecimento mais longo nas condições de temperaturas definidas inicialmente (Tabela 4.3).

Tabela 4.3- Ciclos de extração térmica.

<b>Condições</b>	<b>Ciclo I</b>	<b>Ciclo II</b>
Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/minutos)	
25 a 300	7	5
300 a 500	1	0,7
500 a 650	5	3
Isoterma: 650	60	

Observa-se que, com exceção da liga que não contém fósforo, todas as outras apresentaram uma perda de massa polimérica inferior àquela esperada após extração térmica. A tabela 4.4 apresenta o resultado da análise de carbono para as ligas submetidas aos ciclos de extração térmica I e II. As ligas submetidas ao ciclo II apresentaram menor retenção de matéria orgânica. Neste caso, um ciclo em condições de maior tempo não favoreceu a retirada total do ligante.

Tabela 4.4- Teor de carbono residual (% massa) após ciclos I e II para a liga Ni-Fe-Cr-P com teores variados de fósforo.

<b>Liga Ni-Fe-Cr-P</b>	<b>Ciclo I</b>	<b>Ciclo II</b>
0,0% m/m P	0,20	0,18
0,3% m/m P	0,21	0,20
0,45% m/m P	0,30	0,28
0,6% m/m P	0,30	0,30
0,75% m/m P	0,33	0,32

Fica evidente que os ciclos de remoção térmica utilizados foram ineficientes na retirada do ligante para as ligas com mais de 0,3% m/m de fósforo. Observou-se também que as ligas contendo fósforo não propiciaram a formação de *necks* durante a pré-sinterização a 650 °C, ou seja, não pré-sinterizaram, diferentemente da liga sem presença de fósforo (0,0% m/m de P), onde houve a pré-sinterização. Vale lembrar que o ciclo de extração térmica encerra-se com a pré-sinterização dos componentes, com objetivo de proporcionar condições adequadas de manuseio na etapa de sinterização. Apesar de se utilizar uma taxa de aquecimento relativamente baixa nos ciclos I e II, não foi possível a completa remoção do ligante contido nos componentes, levando-se a concluir que parte da matéria orgânica ficou aprisionada dentro dos componentes sinterizados com mais de 0,3% m/m de fósforo. A figura 4.37 apresenta micrografia da liga com 0,75% m/m de fósforo onde pode-se observar por microscopia eletrônica de varredura, presença de grafite finamente dispersa na superfície do componente e na microestrutura (Figura 4.37- (a) e (b) respectivamente).

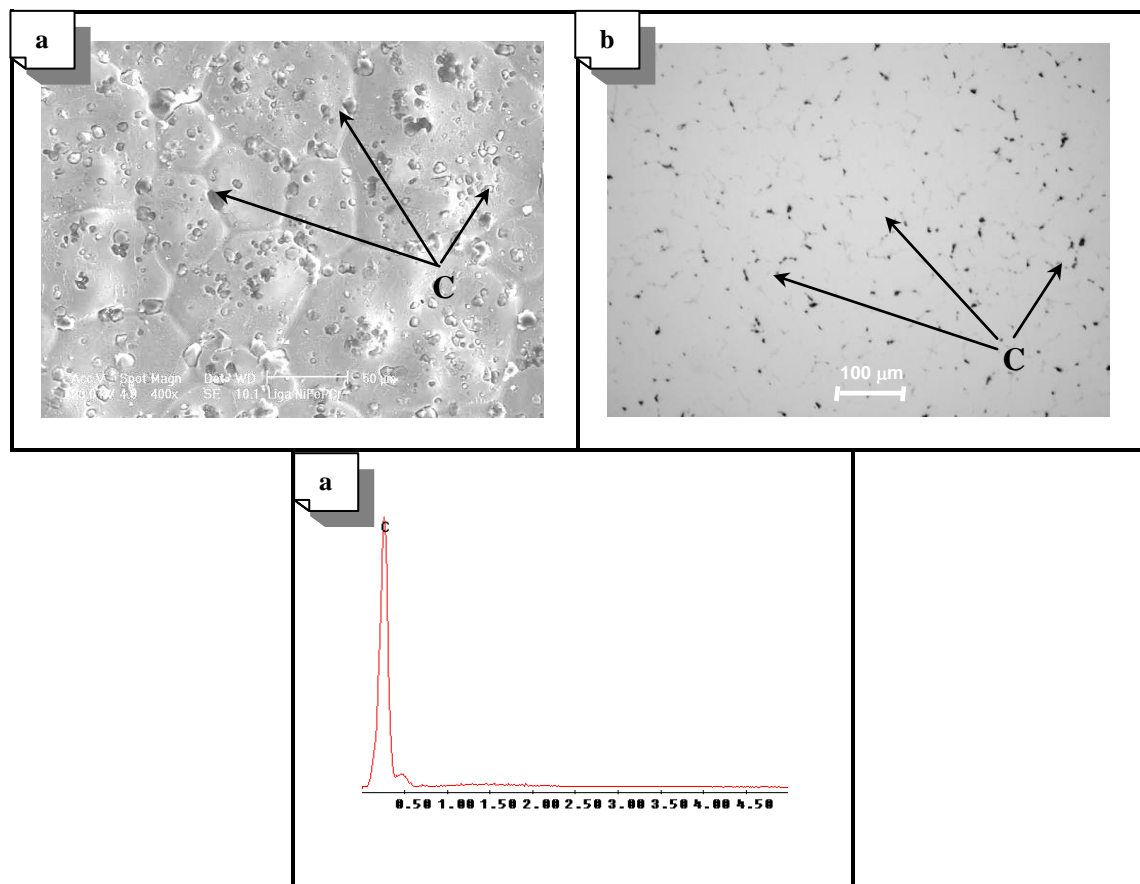


Figura 4.37- Matéria orgânica retido no componente A-0,75: a) Topografia, b) Microestrutura e c) EDS das partículas escuras. A região “C” representa a presença de grafite.



A retenção de carbono em termos de carbono residual já foi citada por alguns autores. De acordo com Lee *et al.* (1999), pós irregulares com pequeno tamanho de partícula apresentam uma alta energia de superfície. Os autores corroboram que o escoamento do ligante no estado líquido ou vapor através das partículas durante a remoção térmica depende da área superficial por unidade de volume e, dessa forma, partículas irregulares interferem na remoção do ligante durante a extração térmica.

De acordo com Ebenhoech (1995) e Hu (2000), o carbono resultante da decomposição do ligante é imediatamente atraído pelo ferro durante a remoção térmica.

Em trabalho realizado por Nóbrega Neto (2001), a retenção de carbono de ligas Fe-Ni-P ocorreram devido a irregular e pequena forma das partículas do portador Fe-P utilizado e na medida que a sua quantidade volumétrica foi gradativamente aumentada na liga, a remoção térmica resultou ineficiente.

Diante do problema de retenção de ligante após processo de extração térmica e sinterização evidenciadas na literatura e no desenvolvimento deste trabalho, tratando-se das ligas de níquel, foram levantadas algumas hipóteses que poderiam determinar a causa do problema:

- Influência do tamanho de partículas do portador Fe-P na distribuição granulométrica da mistura, o que pode estar ocasionando obstrução ou dificuldade de passagem dos vapores provenientes da decomposição térmica nos canais deixados pela extração química. Desta forma, foram preparadas misturas adicionando quantidades muito maiores de Fe-P (1,5; 4,0; 7,5 e 10,5% m/m de P) na composição da liga para evidenciar este efeito e determinar a distribuição granulométrica das diferentes composições.
- O fósforo utilizado como elemento de liga (na forma de portador de liga Fe-P) pode reagir com carbono (ligante polimérico) formando algum composto. Desta forma, foi necessária a determinação da composição química pontual (EDS) e realização de Raio-X dos componentes.
- Ciclos mais longos de extração térmica em temperaturas e taxas de aquecimento mais baixas podem favorecer a extração do ligante, uma vez que o níquel apresenta morfologia irregular e a carga de matéria orgânica do *feedstock* é alta.

## a) Efeito do portador Fe-P na distribuição granulométrica da composição da liga

A morfologia dos pós utilizados no desenvolvimento da liga Ni-Fe-Cr-P são apresentados na figura 4.38. As partículas apresentam morfologia equiaxial e uma distribuição homogênea de tamanho de partículas. As partículas de Ni e Fe-Cr apresentam forma arredondada e as partículas de Fe-P são irregulares.

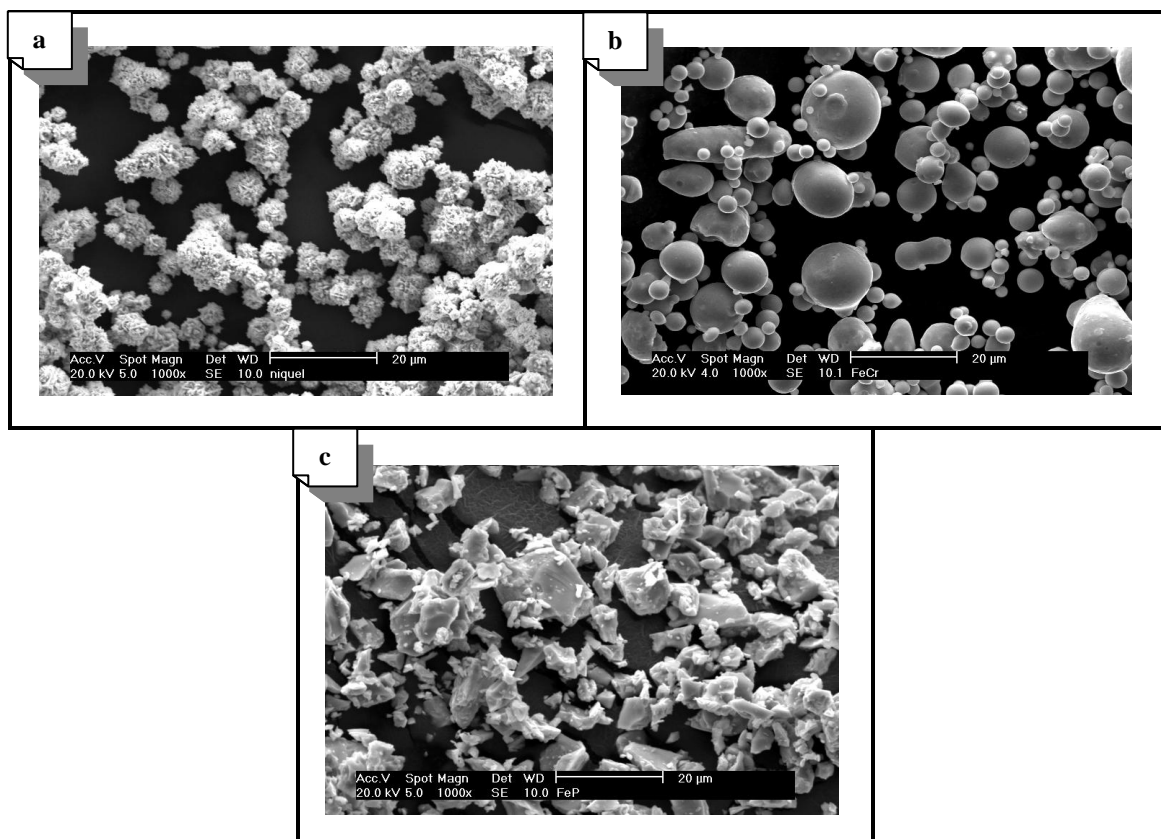


Figura 4.38- Morfologia das partículas dos pós utilizados no desenvolvimento da liga Ni-Fe-Cr-P: (a) partículas de Ni, (b) partículas de Fe-Cr e (c) partículas de Fe-P.

Os resultados do tamanho médio das partículas determinados por granulometria a *laser* (Equipamento CILAS, modelo 1064) são apresentados na tabela 4.5 e apresentam tamanhos médios nominais conforme indicado pelo fabricante. Verifica-se que as partículas de Fe-P apresentam tamanho de partículas um pouco maior que as partículas de Ni e Fe-Cr

Tabela 4.5- Tamanho médio das partículas utilizadas para o desenvolvimento da liga Ni-Fe-Cr-P.

Pós	Nome comercial	Fabricante	Tamanho de partícula (µm)	Tamanho de partícula (Determinação por Laser, µm)
Ni	INCO 123	Inco	Tamanho médio (Fisher Su-Silve Siger): 3,5-4,5. Tamanho médio (Malvern <i>Laser</i> Diffraction): 11-14	D10 (%): 3,92 D50 (%): 8,89 D90 (%): 15,19
Fe-Cr	420MA	Osprey	D90 (%): 16	D10 (%): 3,63 D50 (%): 9,72 D90 (%): 15,74
Fe-P	Fe <sub>3</sub> P	Höganäs	Abaixo de 20	D10 (%): 3,7 D50 (%): 11,95 D90 (%): 20,0

As curvas de distribuição granulométrica e o valor acumulado dos principais pós utilizados são apresentados nas figuras 4.39, 4.40 e 4.41.

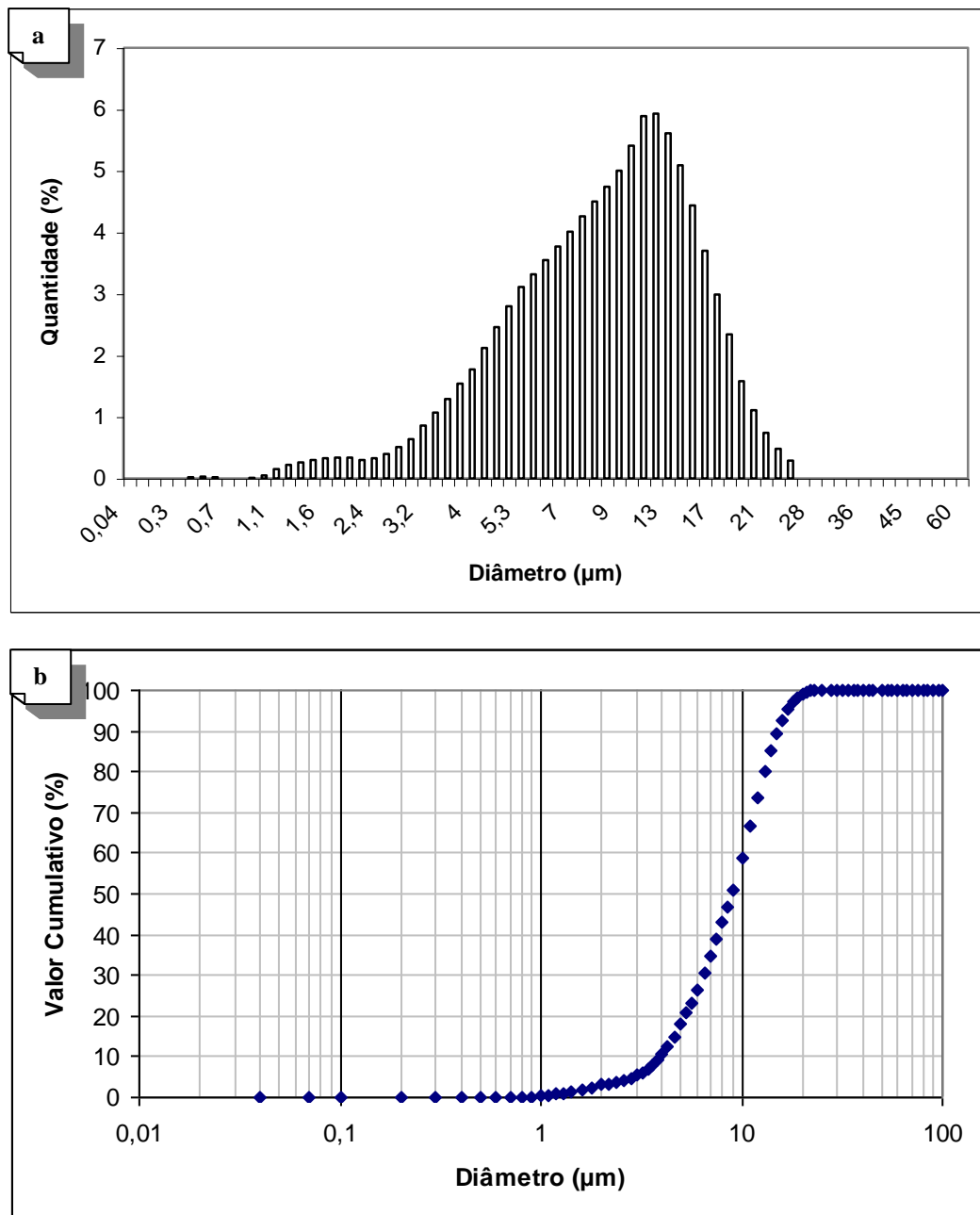


Figura 4.39- Histograma que mostra a distribuição granulométrica (a) e curva de porcentagem acumulada (b) para o Níquel.

A figura 4.39 mostra a distribuição de partículas do níquel. Observa-se que a curva de frequência se aproxima de uma distribuição normal, porém com uma leve assimetria para a esquerda, evidenciando a existência de um acúmulo de partículas menores que a média. A maior frequência de partículas de níquel se encontra entre 9,0 e 13,0  $\mu\text{m}$ . A curva de porcentagem acumulada mostra que 90% das partículas se encontram abaixo de 15,19  $\mu\text{m}$ .

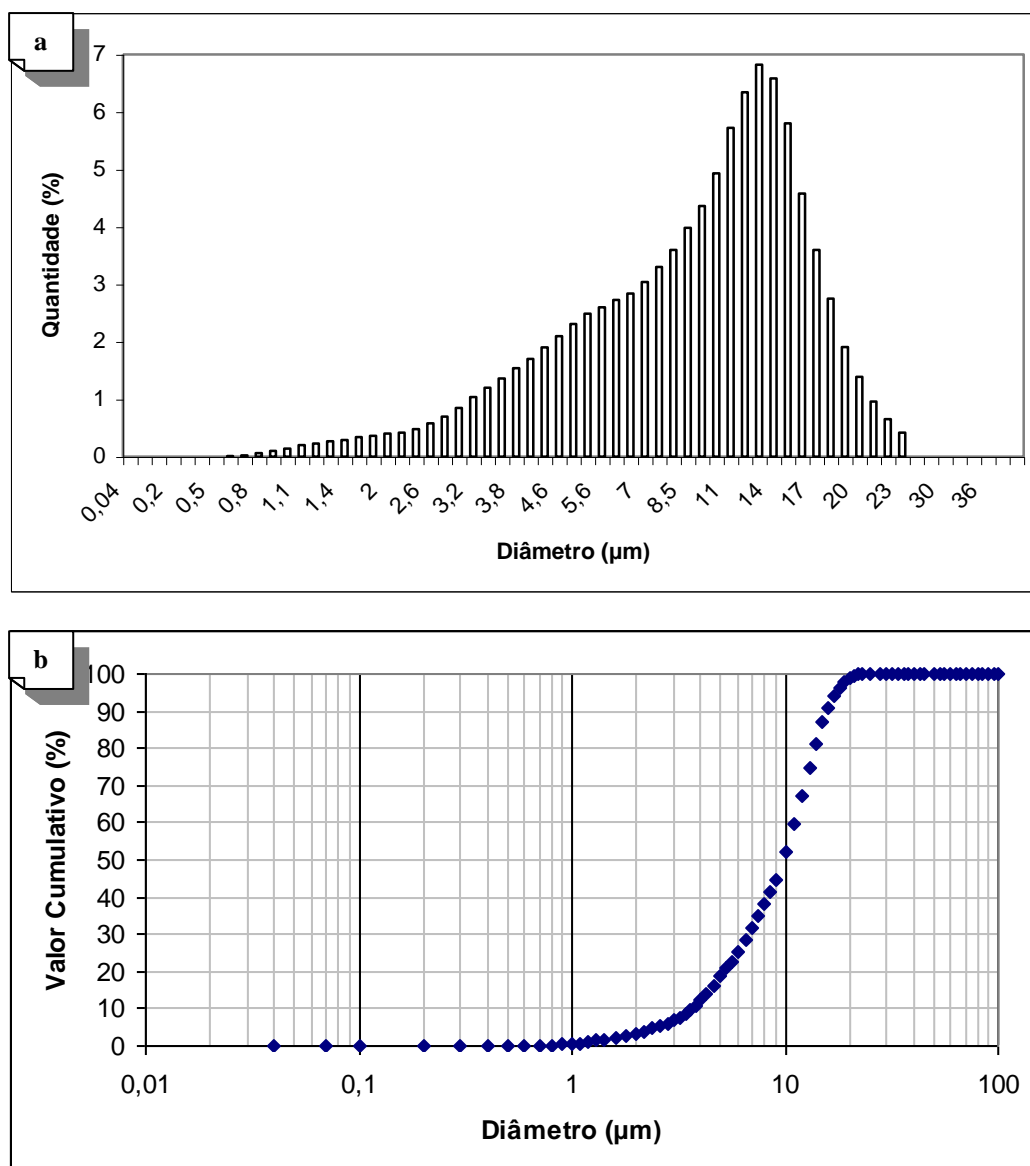


Figura 4.40- Histograma que mostra a distribuição granulométrica (a) e curva de porcentagem acumulada (b) para o Fe-Cr.

A figura 4.40 apresenta a distribuição do portador Fe-Cr. A curva de frequência apresenta uma distribuição normal e com uma leve assimetria para a esquerda, o que representa a presença de partículas com tamanho menor que a média. A maior frequência dos valores de diâmetros se encontra entre 11,0 e 14,0 μm. A figura 4.40-b) mostra que 90% das partículas apresentam diâmetro abaixo de 15,74 μm.

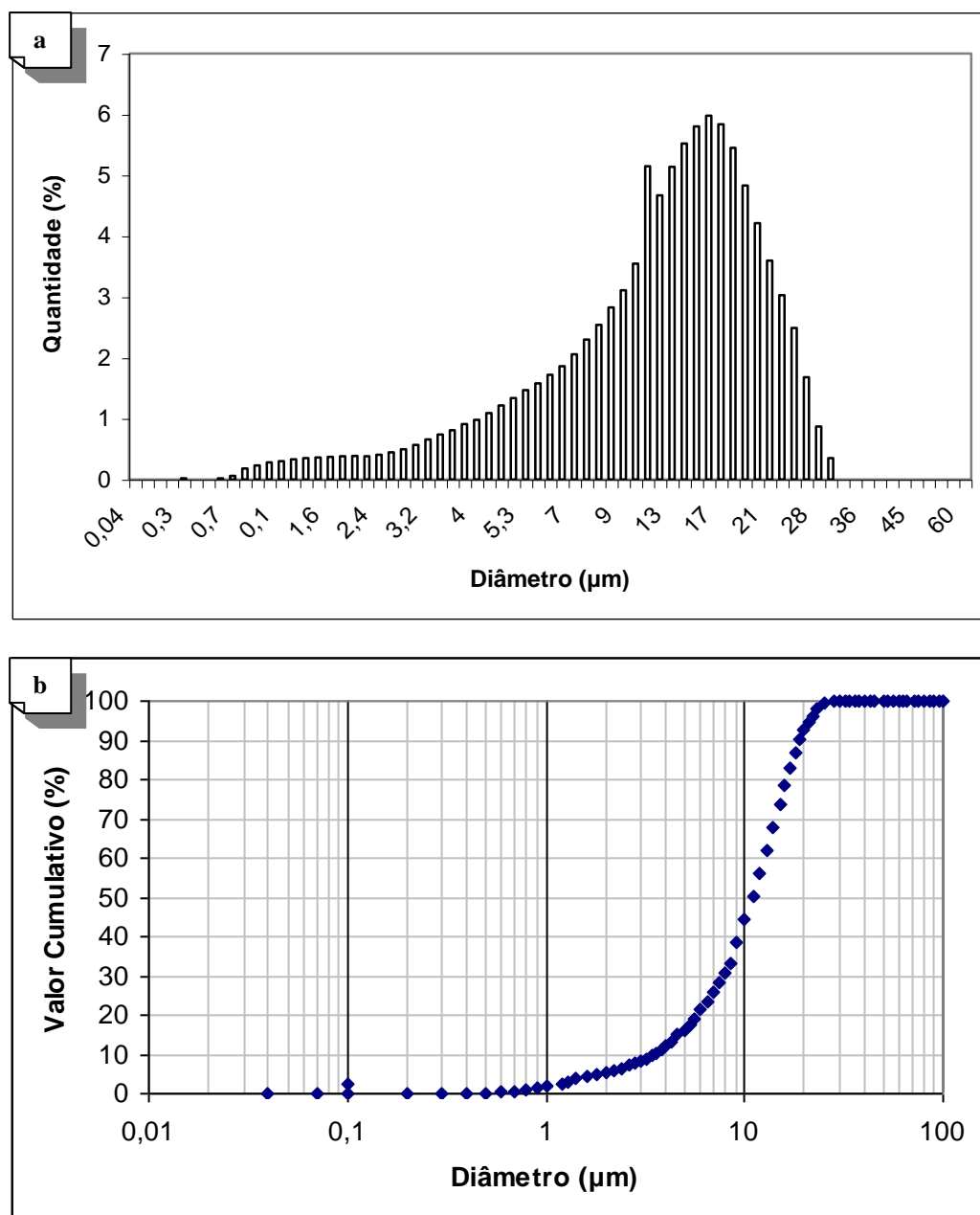


Figura 4.41- Histograma que mostra a distribuição granulométrica (a) e curva de porcentagem acumulada (b) para o Fe-P.

O Fe-P apresentou uma distribuição normal (Figura 4.41-a)) com leve assimetria para a esquerda. A maior frequência dos valores de diâmetros se encontra entre 13,0 e 18,0  $\mu\text{m}$ . A figura 4.41-b) mostra que 90% das partículas apresentam diâmetro abaixo de 20,0  $\mu\text{m}$ .

A figura 4.42 apresenta a distribuição de partículas das ligas com crescente quantidade do portador Fe-P (10, 30, 50 e 70% m/m do portador Fe-P adicionada à liga, correspondente a 1,5; 4,5; 7,5 e 10,5% m/m de P, respectivamente). Observa-se que a curva de frequência se aproxima de uma distribuição normal, porém com uma leve assimetria para a esquerda,

similar às partículas individuais de partida (Ni, Fe-Cr e Fe-P). Isso indica que, a quantidade de portador de liga Fe-P adicionada não altera significativamente a curva de distribuição granulométrica, visto que a composição com 10,5% m/m de fósforo representa uma composição cuja quantidade de níquel é menor que 30% m/m.

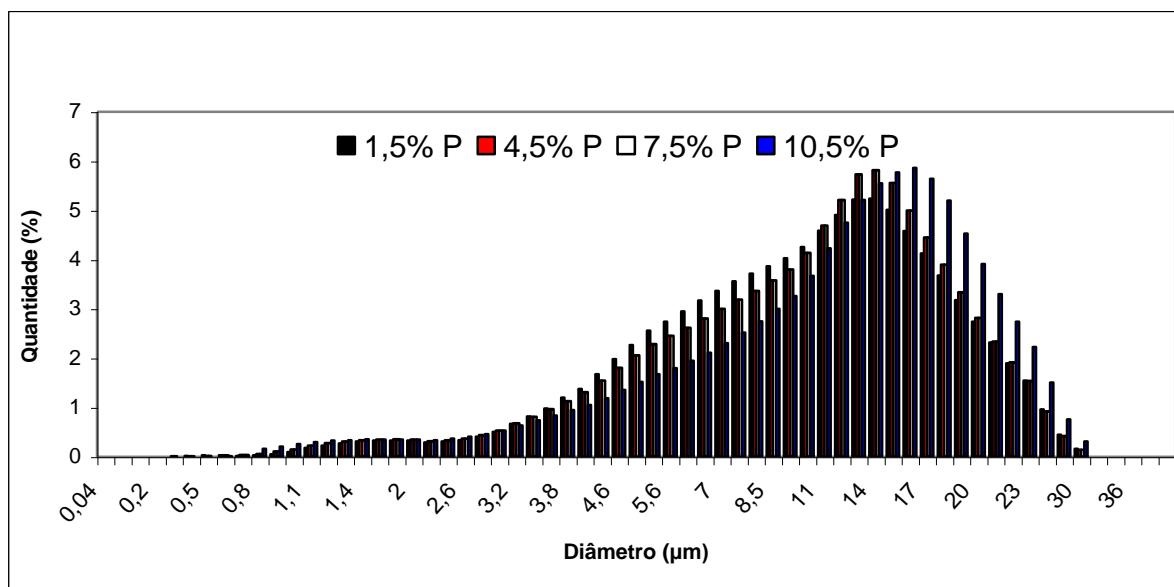


Figura 4.42- Histograma que mostra a distribuição granulométrica de ligas com crescente conteúdo de portador Fe-P.

b) Efeito do portador Fe-P na composição química da composição da liga.

Com o objetivo de verificar a formação de algum composto da reação do ligante com a matriz durante ciclo de extração térmica, foi realizada a determinação da composição química dos componentes pré-sinterizados (ligas com 0,0; 0,3; 0,45; 0,6; 0,75, 4,5 e 7,5% m/m de fósforo) por microscopia eletrônica de varredura com auxílio de análise química pontual. Os componentes cujas ligas apresentam presença de fósforo, não pré-sinterizaram, apresentando-se bastante frágeis. Isto poderia ser explicado da seguinte forma: durante o aquecimento, em função da alta pressão de vapor do fósforo, este sublima e se deposita sobre as demais partículas da mistura (inclusive sobre os pós de níquel). A camada depositada tende a se oxidar na faixa de temperaturas nas quais é realizada a extração térmica, dificultando a pré-sinterização em função da elevada estabilidade termodinâmica do óxido de fósforo. Alguns ensaios posteriores mostraram que em temperaturas mais altas, próximo de 800 °C, tem-se o início da pré-sinterização da liga.

Para verificar se houve a formação de algum composto entre os elementos metálicos e o carbono, que pudesse explicar a maior retenção de carbono, foi realizado a análise química pontual (EDS) e difratometria de Raio-X. As análises químicas foram realizadas nas partículas individuais de Ni, Fe-Cr e Fe-P das ligas não pré-sinterizadas, como pode ser visto na figura 4.43. O resultado das análises encontra-se na tabela 4.6.

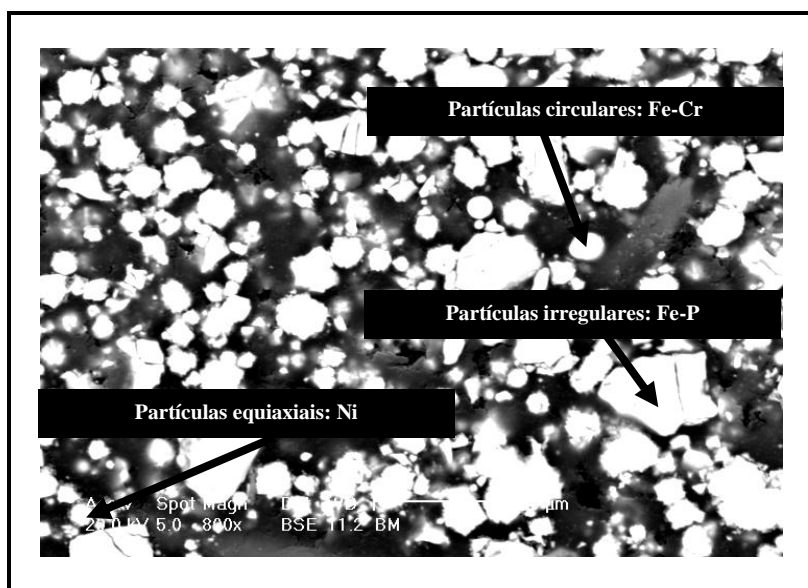


Figura 4.43- Embutimento do componente da liga pré-sinterizada com 0,3% m/m de fósforo.

A tabela 4.6 apresenta a composição química resultante da média de 5 medidas realizadas em partículas individuais dos constituintes da liga. Pode-se observar uma maior concentração de carbono nas partículas de Fe-P. As demais partículas também apresentaram a presença de carbono, mas em menor teor. A presença do carbono pode também estar relacionada com o material de embutimento utilizado (baquelite), uma vez que as demais partículas também apresentarem a presença de carbono. Porém, as partículas de Fe-P ainda apresentam um teor maior de carbono nas condições do ciclo II, citado anteriormente.

No caso das ligas com 4,5 e 7,5% m/m de fósforo, pode-se observar uma concentração menor de carbono nas partículas de Fe-P, devido estas ligas terem sido previamente submetidas a um ciclo de extração térmica mais lento quando comparado às demais ligas que foram submetidas ao ciclo II de extração térmica. Neste caso, as ligas com 4,5 e 7,5% m/m de fósforo foram processadas em ciclo de extração térmica em temperaturas mais baixas e durante um tempo maior. Isto indica que para as ligas de níquel, uma temperatura mais baixa e um tempo maior é favorável para a remoção da matéria orgânica.



Tabela 4.6- Composição química (EDS) das partículas dos constituintes da liga após ciclo de extração térmica.

Componente	Liga pré-sinterizada																			
0,0% m/m P	C				Si				Cr				Fe				Ni			
	10,5				0,46				2,0				1,96				85,03			
Componente	Partículas de Ni			Partículas de Fe-Cr							Partículas de Fe-P									
	Ni	C	Fe	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	C	P	Cr	Fe	Ni	Si	Mn	Ti			
0,3% m/m P	98,15	1,85	-	5,29	3,3	41,9	1,21	42,81	3,36	4,72	14,39	0,47	69,52	8,61	1,73	-	-			
0,45% m/m P	85,23	14,77	-	3,29	1,85	49,07	2,0	41,7	2,51	14,67	12,4	0,15	69,36	3,11	-	-	-			
0,6% m/m P	89,0	9,73	0,5	1,3	1,48	49,98	-	44,82	2,43	11,48	9,1	0	73,66	5,75	-	-	-			
0,75% m/m P	94,4	4,92	-	4,1	1,91	47,56	1,91	41,85	2,63	16,5	14,76	0,2	63,61	2,29	0,21	1,1	1,22			
4,5% m/m P										4,8	13,14	-	77,27	4,73	-	-	-			
7,5% m/m P										2,89	12,62	-	81,22	1,28	-	-	-			
Partículas de Fe-P										3,12	10,26	-	86,66	-	-	-	-			

Com objetivo identificar as possíveis fases presentes nas amostras, foram realizados ensaios de difração por Raio-X, nas ligas com 0,75; 4,5 e 7,5% m/m de fósforo. A difração de Raio-X foi realizada em componentes provenientes da extração térmica e da sinterização submetidas às condições do ciclo II, porém a pré-sinterização foi realizada a 800 °C. Para efeito comparativo, foi realizada a difração de Raio-X dos pós individuais de Ni, Fe-Cr e Fe-P.

A figura 4.44 apresenta os picos característicos dos pós utilizados no desenvolvimento da liga Ni-Fe-Cr-P.

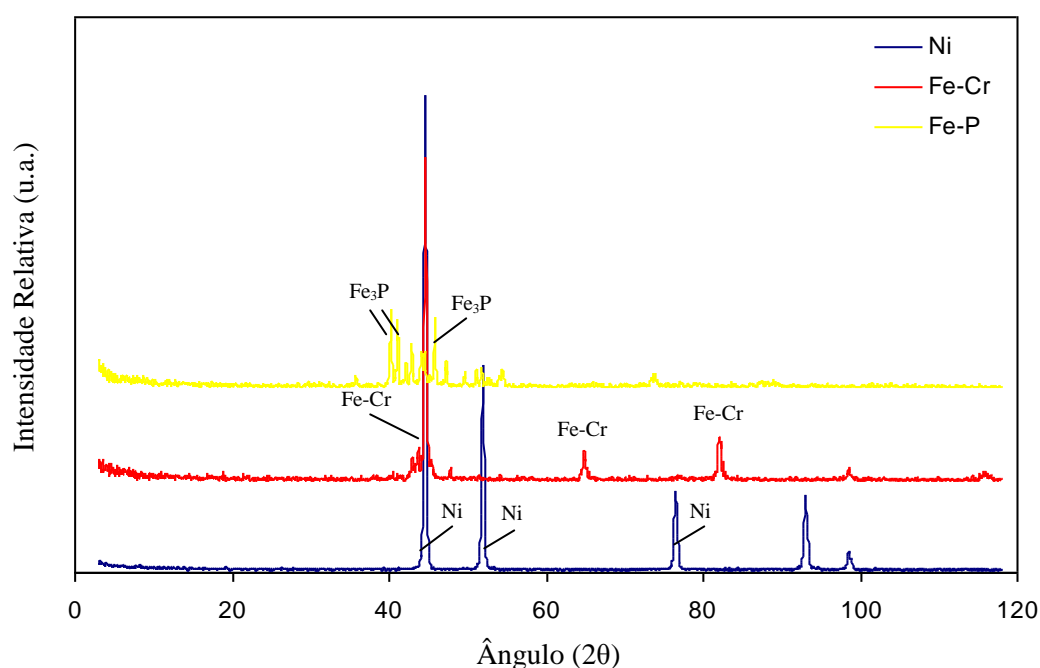


Figura 4.44- Difratomogramas dos pós de Ni, Fe-Cr e Fe-P.

Os difratogramas obtidos para as ligas submetidas à extração térmica e sinterização estão apresentados nas figuras 4.45 e 4.46.

A figura 4.45 apresenta os picos das misturas após ciclo de extração térmica e pré-sinterização. Pode-se observar que em concentrações maiores de fósforo (4,5 e 7,5% m/m de fósforo), a presença dos picos de (Ni, Fe)<sub>3</sub>P (JCPDS/00-014-0212), Fe<sub>3</sub>C (JCPDS/01-077-0255) e grafite (JCPDS/00-050-1084). A formação do composto de Fe<sub>3</sub>C pode explicar a maior retenção de carbono em ligas com concentrações crescentes de fósforo, em função do aumento do teor de ferro na liga (portador Fe-P apresenta 85% m/m de ferro).

Na liga com quantidade de 0,75% m/m de fósforo, é possível somente identificar os picos de níquel.

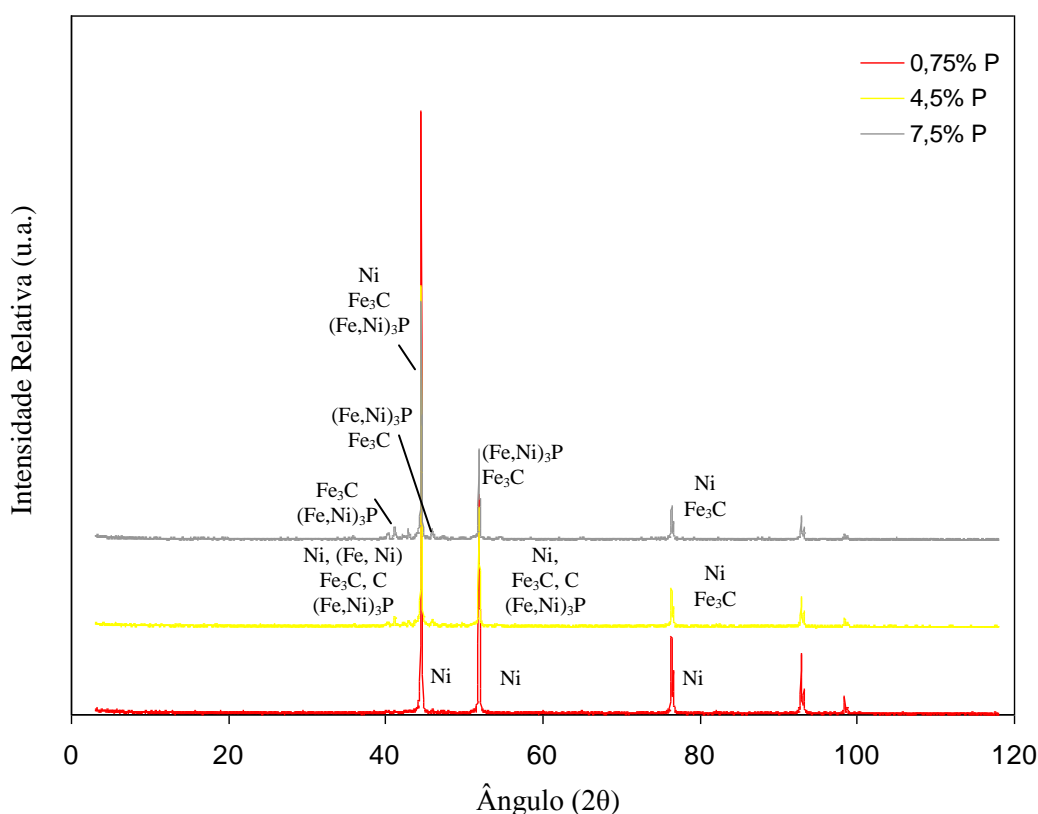


Figura 4.45- Difratomogramas da liga Ni-Fe-Cr-P após extração térmica.

A figura 4.46 apresenta os picos após sinterização das misturas. Observa-se que a intensidade dos picos é maior. Nas ligas com 0,75% de fósforo é somente visível os picos de níquel.

Em concentrações maiores de fósforo, é possível verificar o pico característico da fase  $\text{Fe}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}$  (JCPDS/00-047-1405), além das fases  $(\text{Fe, Ni})_3\text{P}$  (JCPDS/00-014-0212),  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  (JCPDS/01-088-1715) e  $\text{FeNi}$  (JCPDS/00-034-0001). Isto se justifica pelas concentrações maiores de fósforo adicionadas à liga; a liga com 7,5% m/m de fósforo corresponde a uma concentração de 50% do portador Fe-P e aproximadamente 50% de níquel. Independente dos difratogramas de Raio-X, a fase de  $(\text{Fe, Ni})_3\text{P}$  está presente na microestrutura do produto sinterizado em concentrações maiores de 0,45% m/m de fósforo e é responsável pelo aumento da dureza da liga. Pôde-se observar também, que estas ligas apresentaram a presença de carbono na forma de grafite (JCPDS/00-050-1083) e fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  (JCPDS/00-034-0001) proveniente do ligante. Isso leva a concluir que o aumento da concentração de fósforo pelo portador Fe-P (maior concentração da fase Fe) possibilita a retenção de carbono em produtos injetados pela formação de fase de  $\text{Fe}_3\text{C}$  (principalmente na liga com 7,5% m/m de P) e confirma a citação dos autores anteriormente descrita que, o carbono resultante da

decomposição do ligante é imediatamente atraído pelo ferro durante a remoção térmica (EBENHOECH, 1995; HU, 2000).

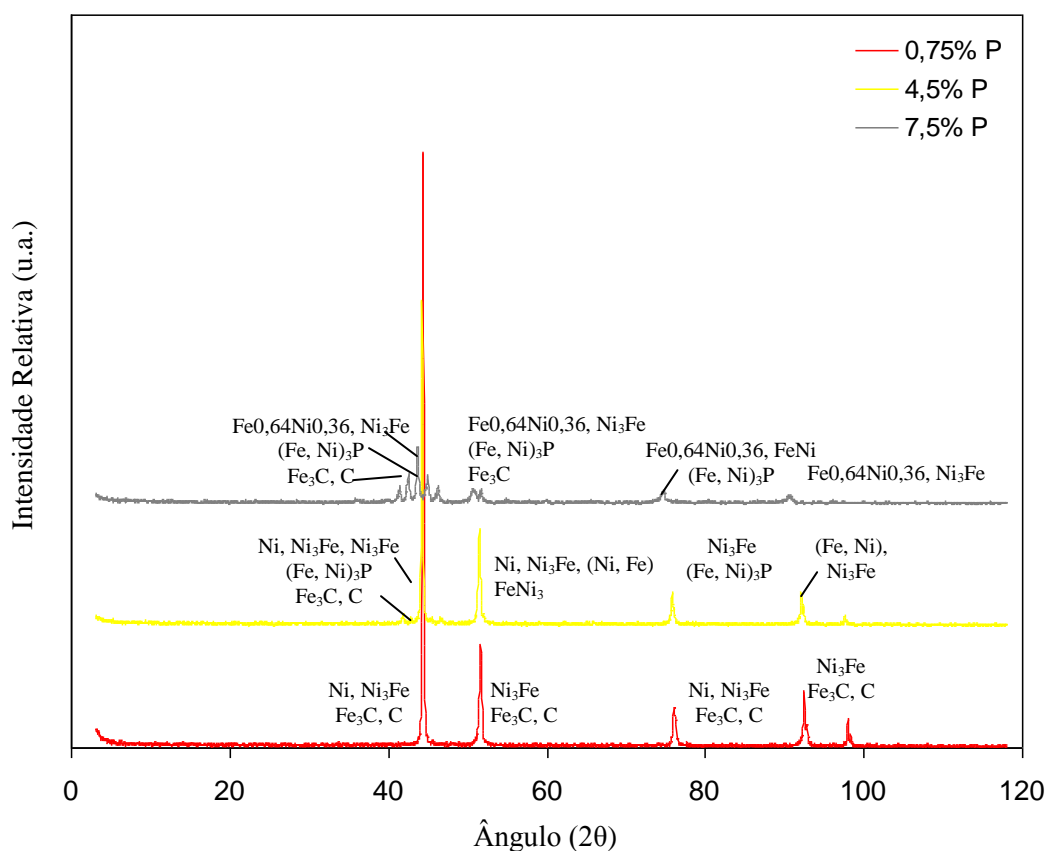


Figura 4.46- Difratomogramas da liga Ni-Fe-Cr-P após sinterização.

- c) Efeito do portador Fe-P em ciclos de extração térmica em temperaturas e taxas de aquecimento mais baixas.

Como o níquel apresenta propriedade de iniciar sinterização em baixa temperatura, utilizou-se um ciclo de extração térmica em menor temperatura e maior tempo de extração, conforme pode ser verificado na tabela 4.7. A etapa subsequente do processo foi a sinterização, realizada conforme condições da tabela 4.8.

Tabela 4.7- Ciclo de extração térmica.

<b>Condições</b>	<b>Ciclo III</b>
Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/minutos)
25 a 150	2,5
150 a 400	0,7
400 a 800	2,5
Isoterma: 800	60 minutos

Tabela 4.8– Condições utilizadas durante sinterização.

<b>Condições</b>	<b>Sinterização</b>
Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/minutos)
25-350	10,0
350-1150	5,0
Isoterma: 1150	60 minutos

Após a extração térmica, foi realizada a determinação do teor de carbono nos componentes injetados. A tabela 4.9 apresenta a concentração em massa de carbono para os componentes cujas ligas apresentam crescente conteúdo de fósforo. Nestas condições, a remoção do ligante foi eficiente, chegando a 0,1% m/m de carbono para a liga contendo 0,75% m/m de fósforo. A sinterização favoreceu a remoção de carbono remanescente na liga, chegando a 0,013% m/m.

Tabela 4.9- Teor de carbono residual (% m/m) para os corpos de prova após extração térmica e sinterização.

<b>Liga Ni-Fe-Cr-P</b>	<b>Extração térmica</b>	<b>Sinterização</b>
0,0% m/m P	0,088	0,022
0,3% m/m P	0,099	0,018
0,45% m/m P	0,101	0,028
0,6% m/m P	0,102	0,013
0,75% m/m P	0,109	0,024

As condições para a realização do ciclo de extração térmica sob fluxo de hidrogênio foram estabelecidas para a liga de níquel, com um ciclo de aproximadamente 10 horas de duração, seguida de sinterização.

Para confirmação das fases presentes, as figuras 4.47 e 4.48 a seguir, apresentam os difratogramas de Raio-X das ligas com 0,75; 4,5 e 7,5% m/m de fósforo após extração térmica e sinterização.

A figura 4.47 apresenta os picos das misturas após ciclo de extração térmica. Pode-se observar que em concentrações maiores de fósforo, é possível identificar os picos de  $\text{Fe}_3\text{P}$  característico do portador Fe-P (4,5 e 7,5% m/m de fósforo). Na liga com concentração de 0,75% m/m de fósforo, é possível somente identificar os picos de níquel.

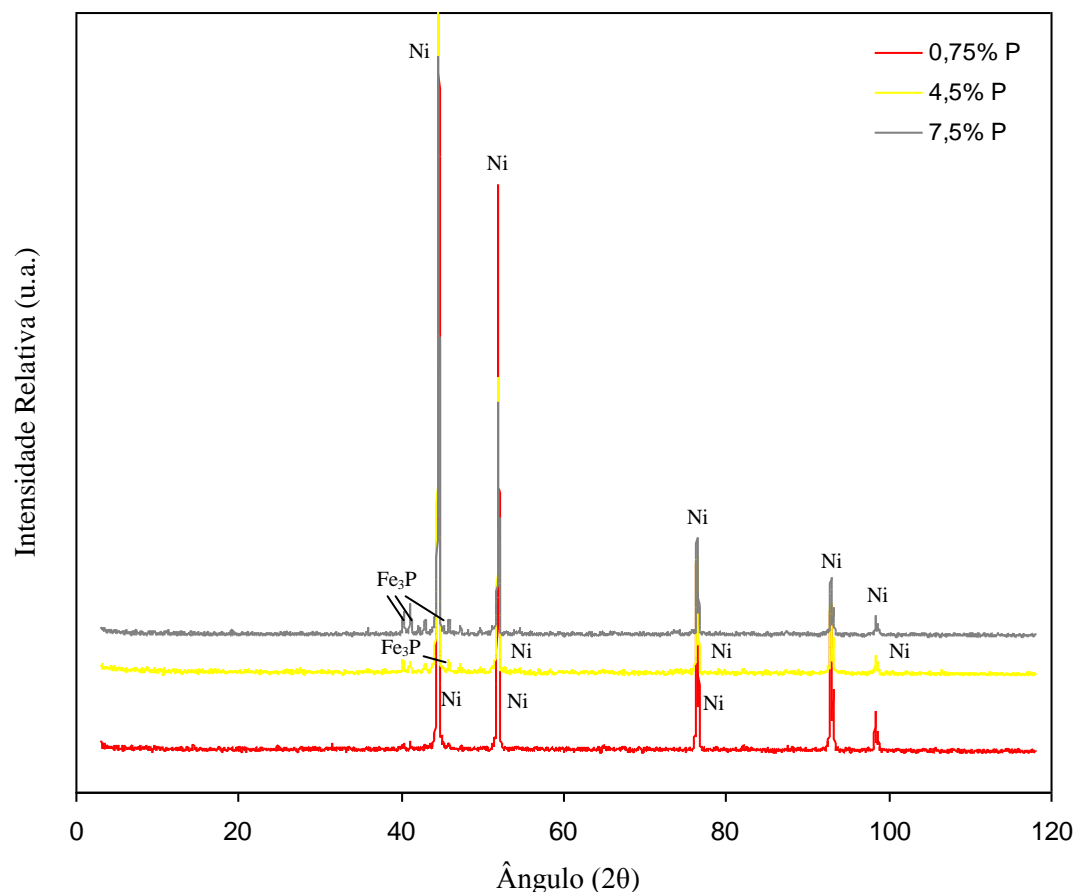


Figura 4.47- Difrátogramas da liga Ni-Fe-Cr-P após extração térmica.

A figura 4.48 apresenta os picos após sinterização. Na liga com 0,75% de fósforo é somente visível os picos de níquel. Em concentrações maiores de fósforo, é possível verificar o pico característico da fase  $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$  (JCPDS/14-0212) e  $(\text{Ni}, \text{Fe})$  (JCPDS/12-0736). Neste caso, não houve evidência de formação de compostos de carbono com quaisquer outros elementos da liga.

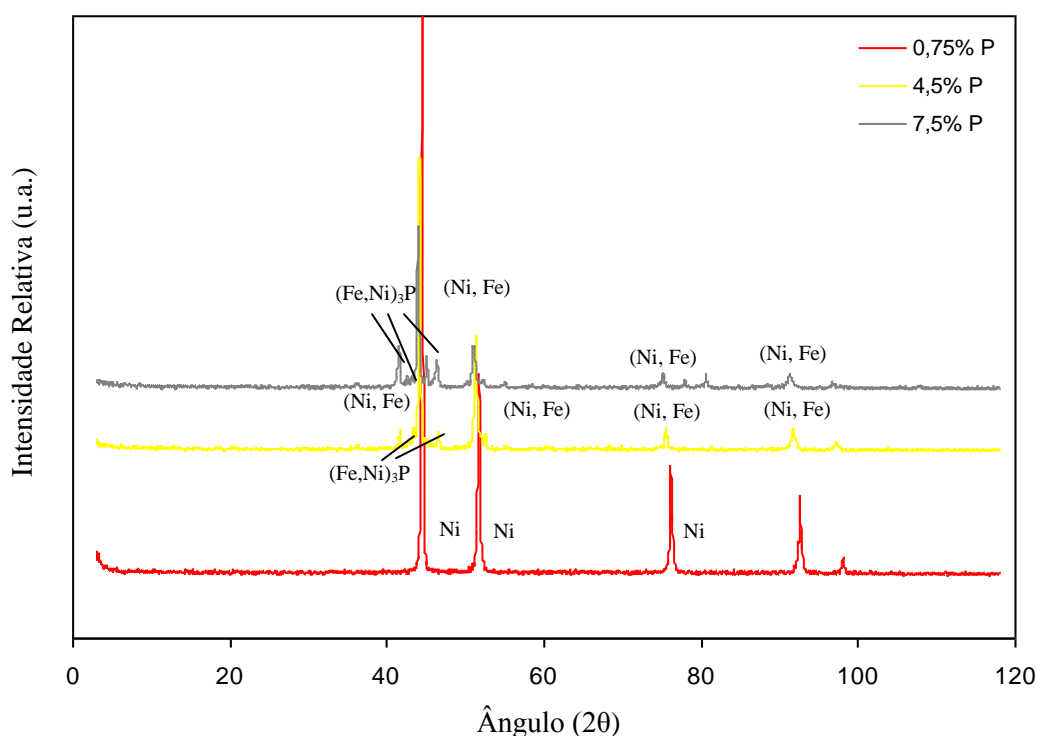


Figura 4.48- Difratomogramas da liga Ni-Fe-Cr-P após sinterização.

#### 4.4.1.2 Evolução microestrutural das ligas de níquel processadas por PIM

Como resultado dos estudos relacionados à retenção de carbono quando da adição de Fe-P, foi decidido utilizar um ciclo de extração térmica mais longo visando minimizar o teor de carbono residual proveniente da etapa de extração térmica dos ligantes orgânicos; isto porque, na preparação do *feedstock* das ligas a base de níquel, foi necessário utilizar elevado teor de ligante orgânico devido a morfologia dos pós de níquel carbonila. Desta forma, em decorrência dos resultados alcançados no capítulo 4.1.1, foi realizada uma nova avaliação microestrutural das ligas de níquel (Ni-Fe-Cr-P) contendo 0,0; 0,3; 0,45; 0,6 e 0,75% m/m de fósforo a fim de avaliar a variação dimensional e o grau de porosidade das ligas após sinterização.

A figura 4.49 apresenta a microestrutura das ligas obtidas pela moldagem de pós por injeção, após a sinterização isotérmica em 1150 °C. Pode-se verificar que uma maior concentração de fósforo favorece o crescimento de grão e aumenta a microdureza. Todos os corpos de prova produzidos por moldagem de pós por injeção apresentaram elevada

porosidade após extração térmica devido ao elevado volume de matéria orgânica retirada dos mesmos. Nas ligas onde a sinterização é ativada pela formação da fase líquida de  $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$ , como no caso das ligas contendo 0,45; 0,6 e 0,75% m/m de fósforo, há a formação de uma microestrutura contendo poros grandes, em decorrência do coalescimento. Se compararmos as microestruturas dos produtos injetados com amostras de mesma composição obtidas por compactação de pós (Capítulo 4.1.1), verifica-se que a microdureza dos produtos injetados é menor, em função da maior porosidade.

Como ensaio complementar, avaliou-se a resistência mecânica das ligas  $\text{Ni5\%FeCr2\%FeP}$  e  $\text{Ni5\%FeCr5\%FeP}$  (contendo 0,3 e 0,75% m/m de fósforo, respectivamente). A tabela 4.10 apresenta os resultados de resistência à tração. Conforme pode ser observados nos resultados do ensaio de tração, a liga contendo 0,3% m/m de fósforo apresentou maior resistência à tração e ductilidade, quando comparada à liga contendo 0,75% m/m de fósforo. Este fato está diretamente relacionado à presença da fase de fosfeto  $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$  nos contornos de grãos em ligas com concentrações maiores de 0,3% m/m de fósforo, o que leva a uma diminuição da resistência mecânica e alongamento da liga.

Tabela 4.10- Propriedades mecânicas das ligas Ni-Fe-Cr-P processadas por PIM.

Liga	Tensão Max. Ruptura (MPa)	Alongamento (%)
	± desvio padrão	± desvio padrão
$\text{Ni5\%FeCr2\%FeP}$ (0,3% m/m P)	448,3±5,1	17,1±0,8
$\text{Ni5\%FeCr5\%FeP}$ (0,75% m/m P)	334,7±9,12	6,8±1,7

Frente aos resultados expostos nesta etapa, foi selecionada a liga contendo 0,3% m/m de fósforo para ser utilizada como matriz no desenvolvimento dos compósitos autolubrificantes processados via moldagem de pós por injeção.



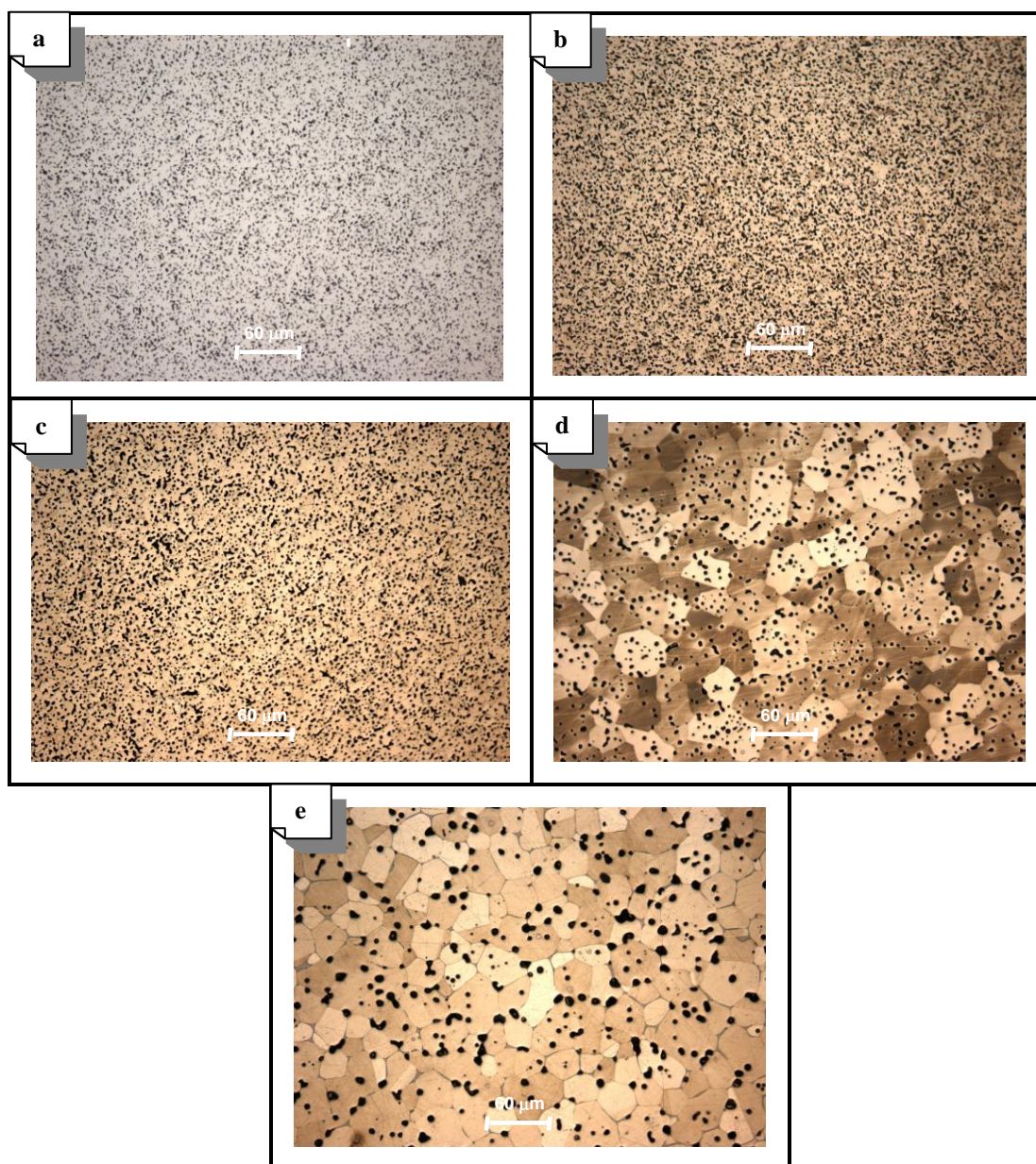


Figura 4.49- Microestrutura das ligas Ni-Fe-Cr-P processadas pela moldagem de pós por injeção: (a) Liga Ni5%FeCr (sem presença de fósforo), (b) Liga Ni5%FeCr2%FeP (0,3% m/m P), (c) Liga Ni5%FeCr3%FeP (0,45% m/m P), (d) Liga Ni5%FeCr4%FeP (0,6% m/m P) e (e) Liga Ni5%FeCr5%FeP (0,75% m/m P). (Ataque: Marble, 100X MO).

A tabela 4.11 apresenta a variação do tamanho de grão e da densidade com o teor de fósforo na liga. À medida que a quantidade de fósforo adicionada à liga foi elevada, maior foi o tamanho de grão e menor a densidade do sinterizado, conforme observado anteriormente durante processamento das ligas por metalurgia do pó convencional. Porém, nos produtos injetados, o tamanho de grão teve seu crescimento limitado pela grande quantidade de poros presentes na microestrutura das ligas de níquel, decorrente do elevado percentual volumétrico de matéria orgânica extraída (60% v/v), durante os processos de extração química e térmica.

Tabela 4.11- Variação da densidade e do tamanho de grão com a presença de fósforo.

% m/m Fósforo	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Tamanho médio de grão (μm)
0,0	7,0	10
0,30	6,5	11
0,45	6,4	18
0,60	6,3	60
0,75	6,0	70

A figura 4.50 apresenta a microdureza das ligas contendo fósforo e processadas via moldagem de pós por injeção.

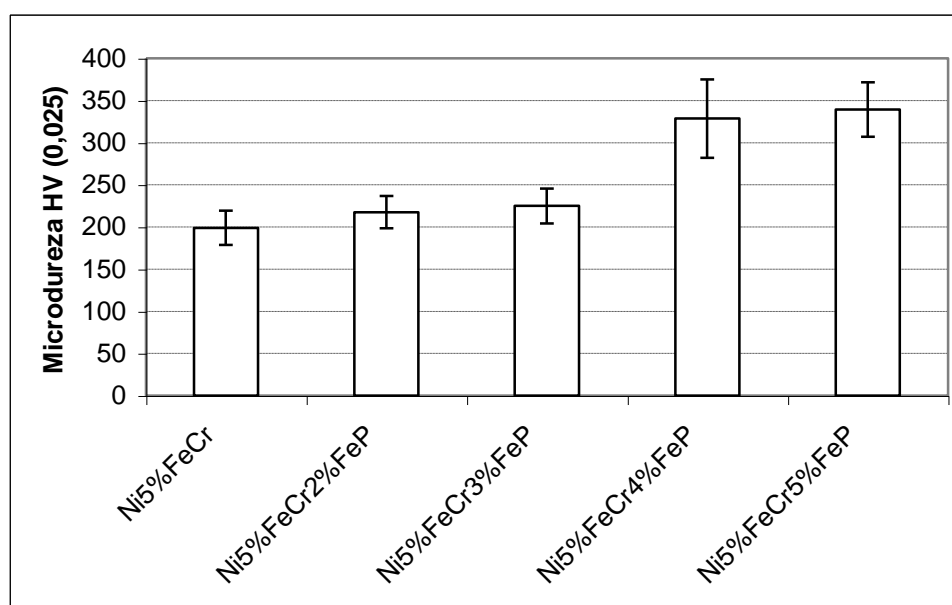


Figura 4.50- Microdureza aparente das ligas de níquel processadas via moldagem de pós por injeção.

Pode-se observar que a adição de quantidades crescentes de Fe-P favorece o aumento da dureza. Em relação às mesmas ligas produzidas por metalurgia do pó convencional, houve um decréscimo de aproximadamente 15% na microdureza dos produtos injetados decorrente da maior quantidade de porosidades presentes nas amostras.

Outro resultado relevante após a sinterização, foi a retração volumétrica apresentada pelas ligas. A temperatura de sinterização empregada foi de 1150 °C e a retração volumétrica média para as ligas após esta etapa podem ser verificadas na tabela 4.12.

Tabela 4.12- Retração volumétrica média (%) e desvio-padrão para as ligas submetidas à sinterização.

Concentração de fósforo na liga (%)	Retração volumétrica média (%) $\pm$ desvio padrão
0,0	54,00 $\pm$ 0,50
0,3	51,00 $\pm$ 0,60
0,45	47,00 $\pm$ 0,60
0,6	46,00 $\pm$ 0,50
0,75	44,00 $\pm$ 0,40

Verifica-se que as ligas injetadas apresentam uma retração de aproximadamente 50% e à medida que a concentração de fósforo aumentava, observou-se uma pequena queda no valor da retração volumétrica, provavelmente devido à formação da fase líquida de fosfeto.

Com objetivo de avaliar também o grau de densificação das ligas, realizou-se alguns ensaios utilizando temperaturas de sinterização maiores, neste caso, 1250 °C por 60 minutos. A liga de níquel com 0,3% de fósforo alcançou densidade relativa de 88%, frente a 75% da mesma liga sinterizada a 1150 °C. Quando comparada à liga com 0,75% de fósforo, a densidade relativa foi maior, ou seja, alcançando valores de 94% da densidade teórica. Como resultado, a microestrutura apresentou tamanho de grão maior em ambas as ligas, devido ativação da sinterização pela formação de fase líquida de fosfeto e pela maior temperatura. A menor concentração de poros favoreceu uma maior microdureza aparente das ligas.

A figura 4.51 apresenta uma comparação da microestrutura das ligas com 0,3 e 0,75% m/m de fósforo sinterizadas a 1150 e 1250 °C por 60 minutos. A tabela 4.13 apresenta a densidade, o tamanho de grão e microdureza obtidas.

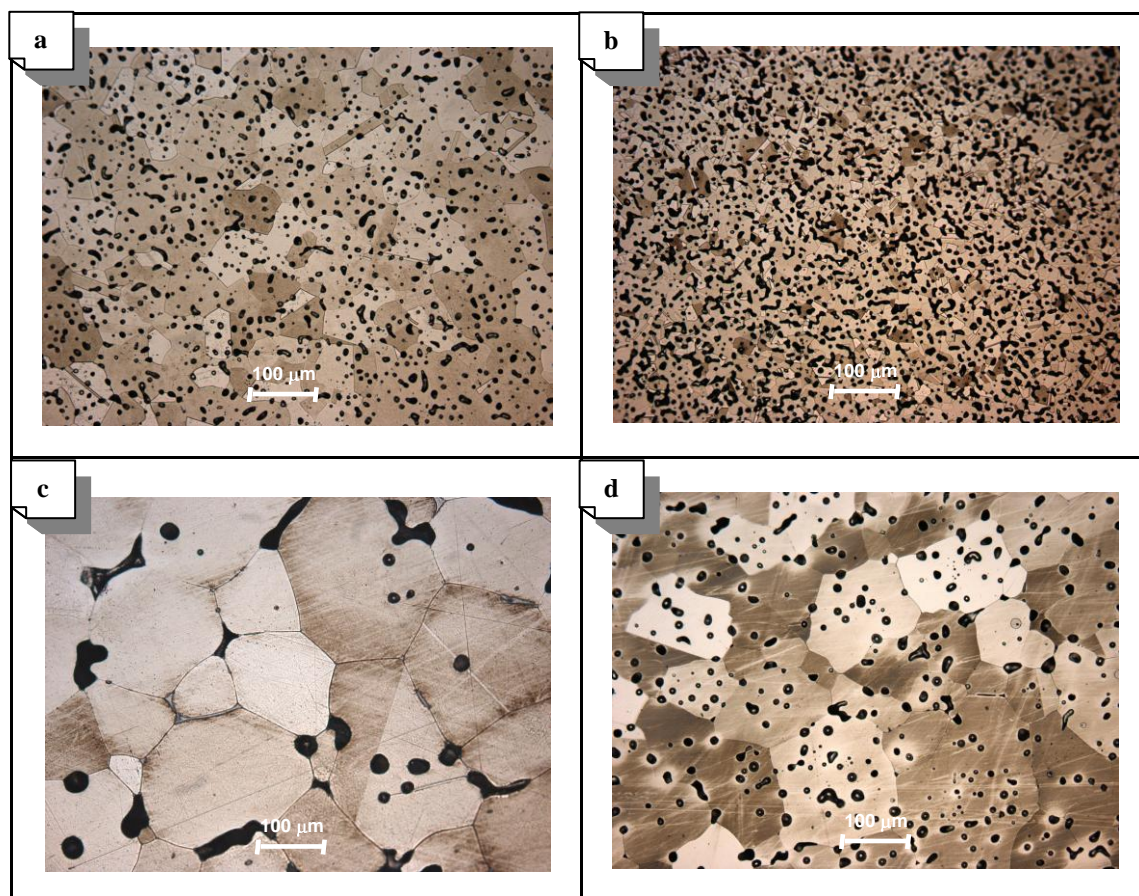


Figura 4.51- Microestrutura de Ligas de níquel: (a) Liga com 0,3% m/m de fósforo sinterizada a 1250 °C, (b) Liga com 0,3% m/m de fósforo sinterizada a 1150 °C, (c) Liga com 0,75% m/m de fósforo sinterizada a 1250 °C, (d) Liga com 0,75% m/m de fósforo sinterizada a 1150 °C. (Ataque: Marble, 200X MO).

Tabela 4.13- Variação da densidade, tamanho de grão e microdureza Vickers em função da temperatura de sinterização.

% m/m Fósforo	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )*	Tamanho médio de grão (μm)	Microdureza HV0,025
0,30 (1150 °C)	6,5	18	217,6±19,14
0,30 (1250 °C)	7,7	36	318,9±18,1
0,75 (1150 °C)	6,0	80	339,3±32,18
0,75 (1250 °C)	8,2	110	427,5±39,7

\*Densidade teórica da liga de níquel: 8,7 g/ cm<sup>3</sup>



#### 4.4.2 Desenvolvimento de compósitos de níquel via moldagem de pós por injeção

Esta etapa caracterizou o desenvolvimento de compósitos autolubrificantes à base de níquel processados por Moldagem de Pós, utilizando como fase lubrificante, partículas de h-BN e Grafite. Os compósitos de h-BN foram desenvolvidos com a adição de 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0% v/v. Os compósitos de Grafite foram desenvolvidos com a adição de 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0% v/v. Os compósitos h-BN/Grafite foram desenvolvidos com a adição de (2,5% v/v h-BN + 7,5% v/v Grafite), (5,0% v/v h-BN + 5,0% v/v Grafite) e (7,5% v/v h-BN + 2,5% v/v Grafite).

##### 4.4.2.1 Moldagem dos componentes

Após preparação das misturas e determinação da carga polimérica para o *feedstock*, foi realizada a etapa de moldagem. O processo de injeção foi acompanhado da pesagem dos componentes, como forma de garantir maior uniformidade nas amostras.

##### 4.4.2.2 Extração Química dos ligantes

A extração química por solvente foi realizada com o objetivo de remoção de toda a parafina contida no sistema ligante.

A tabela 4.14 apresenta os resultados com relação à perda de massa para os componentes após extração química do ligante.

Tabela 4.14- Rendimento médio (%) após extração química.

Liga	Eficiência (%) $\pm$ desvio padrão
Ni-Fe-Cr-P (B)	94,01 $\pm$ 0,57
CB1a	95,0 $\pm$ 0,70
CB2a	96,05 $\pm$ 0,54
CB3a	95,38 $\pm$ 0,12
CB4a	95,76 $\pm$ 0,32
CB1b	95,05 $\pm$ 0,60
CB2b	94,93 $\pm$ 0,46
CB3b	95,23 $\pm$ 0,57
CB4b	95,0 $\pm$ 0,50
CB1a3b	95,01 $\pm$ 0,60
CB2a2b	95,37 $\pm$ 0,55
CB3a1b	95,06 $\pm$ 0,56

O ciclo de extração química foi responsável pela retirada de aproximadamente 8,6 % em massa no corpo de prova injetado.

#### 4.4.2.3 Extração térmica sob fluxo de hidrogênio

A extração térmica sob fluxo de hidrogênio foi realizada em reator de plasma. O resultado da perda de massa do ligante após remoção térmica pode ser visto na tabela 4.15.

Tabela 4.15- Rendimento médio (%) após extração térmica.

Liga	Eficiência (%) $\pm$ desvio padrão
Ni-Fe-Cr-P (A)	115,41 $\pm$ 0,41
CB1a	113,73 $\pm$ 0,55
CB2a	114,57 $\pm$ 0,28
CB3a	114,33 $\pm$ 0,12
CB4a	116,50 $\pm$ 0,67
CB1b	118,00 $\pm$ 0,60
CB2b	114,33 $\pm$ 0,50
CB3b	115,30 $\pm$ 0,55
CB4b	114,58 $\pm$ 0,45
CB1a3b	117,00 $\pm$ 0,60
CB2a2b	114,00 $\pm$ 0,70
CB3a1b	116,50 $\pm$ 0,20

Percebe-se que todas as ligas apresentaram uma perda de massa conforme àquela esperada (aproximadamente 15,0%).

Na liga e nos compósitos, a perda de massa apresentada superou a quantidade de ligante presente no componente injetado. Tal comportamento pode ser explicado pela redução de eventuais óxidos, perdas por sublimação (pressão de vapor) e perda de eventual umidade absorvida na etapa de preparação do *feedstock*.

Outro resultado relevante após a realização da remoção térmica do ligante foi a retração volumétrica apresentada pelos componentes. A temperatura de pré-sinterização empregada foi de 800 °C e a retração volumétrica média para a liga e os compósitos após esta etapa pode ser verificada na tabela 4.16.

Tabela 4.16- Retração volumétrica média (%) e desvio-padrão para os corpos de prova submetidos à pré-sinterização.

Liga	Retração volumétrica média (%) $\pm$ desvio padrão
Ni-Fe-Cr-P (B)	24,09 $\pm$ 2,20
CB1a	19,81 $\pm$ 1,16
CB2a	17,00 $\pm$ 0,80
CB3a	12,85 $\pm$ 0,90
CB4a	9,88 $\pm$ 1,20
CB1b	25,82 $\pm$ 0,42
CB2b	20,57 $\pm$ 0,40
CB3b	18,37 $\pm$ 2,12
CB4b	12,64 $\pm$ 0,40
CB1a3b	13,31 $\pm$ 0,47
CB2a2b	10,55 $\pm$ 2,70
CB3a1b	12,90 $\pm$ 0,83

Verifica-se que a liga injetada apresenta uma retração de aproximadamente 24% e à medida que as partículas de lubrificante sólido vão sendo introduzidas nesta liga, a retração volumétrica tende a diminuir, ou seja, quanto maior a concentração de partículas de lubrificante sólido presente na liga (CB4a, representa o compósito com 10,0% v/v de h-BN e CB4b, representa o compósito com 10,0% v/v de C), menor a retração dimensional durante extração térmica. Em relação aos tipos de lubrificantes sólidos adicionados à liga, neste caso, h-BN, C e a mistura h-BN+C, os compósitos com a presença de grafite promoveram uma retração maior em relação aos compósitos de Ni/h-BN.

#### 4.4.2.4 Evolução da sinterização por dilatometria

Ensaio de análise dilatométrica foram realizados em todos os compósitos, com o objetivo de avaliar a evolução da cinética de retração e as possíveis transformações alotrópicas existentes durante o ciclo de sinterização. As amostras foram aquecidas até 1100



°C sob fluxo de Argônio e Hidrogênio (10%) a uma taxa de 5 °C por minuto e foi utilizado um patamar isotérmico de sinterização de 1 hora. É necessário ressaltar-se que os ensaios de dilatometria tiveram caráter de ferramenta auxiliar, haja vista que as condições empregadas na sinterização dos componentes foram diferentes daquelas utilizadas neste ensaio.

As figuras 4.52, 4.53 e 4.54 apresentam o resultado da variação dimensional durante o ciclo de sinterização para as amostras contendo teores variados em volume de h-BN e Grafite.

A figura 4.52 apresenta a variação dimensional durante o ciclo de sinterização dos compósitos onde variou-se a quantidade de h-BN. Observa-se que à medida que se aumenta o teor de h-BN, a retração linear aumenta e inicia a uma temperatura mais baixa (CB4a: 10% v/v de h-BN).

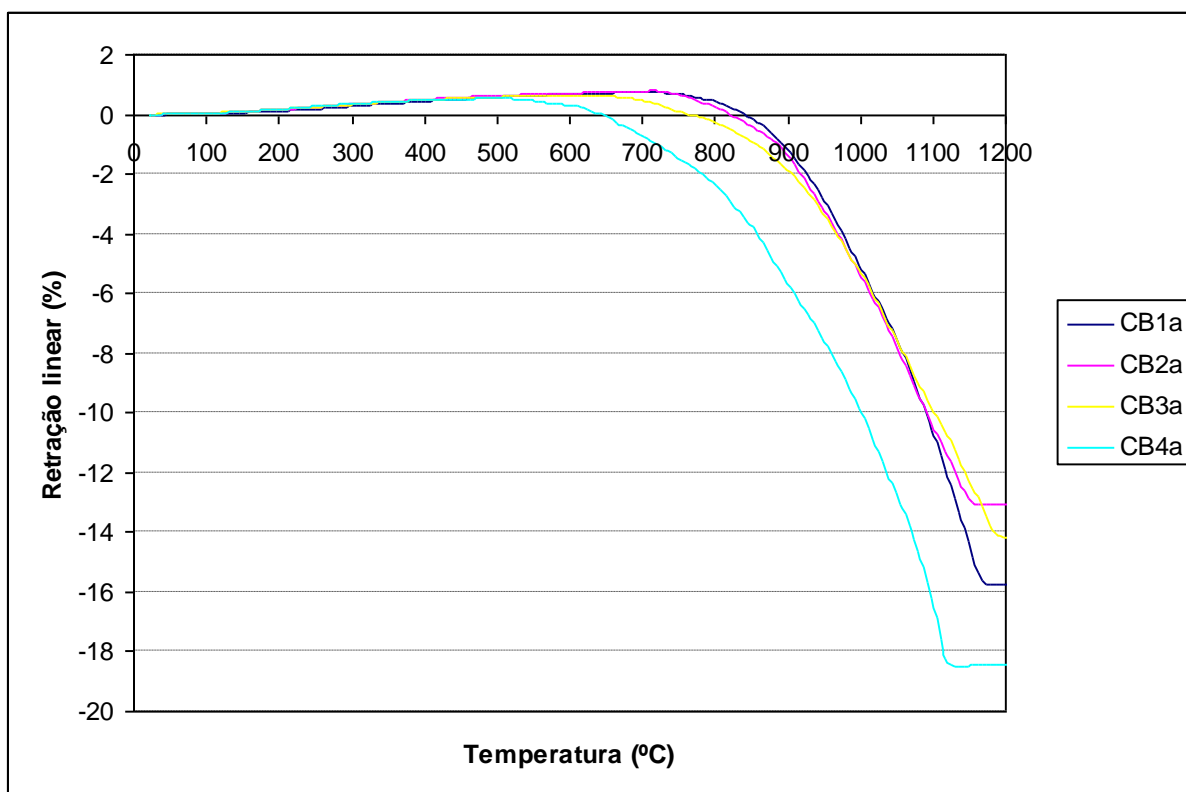


Figura 4.52– Variação dimensional durante ciclo de sinterização para os compósitos contendo partículas de h-BN.

A figura 4.53 apresenta a variação dimensional durante ciclo de sinterização dos compósitos onde variou-se o teor de grafite. Pode-se observar que à medida que se aumenta o teor de grafite, a retração linear aumenta e inicia a uma temperatura mais baixa (CB4b: 10% v/v de C), porém a uma temperatura um pouco superior aos dos compósitos contendo

partículas de h-BN. O compósito CB1b (2,5% v/v de grafite) apresentou menor contração linear, ou seja, próximo a 1%.

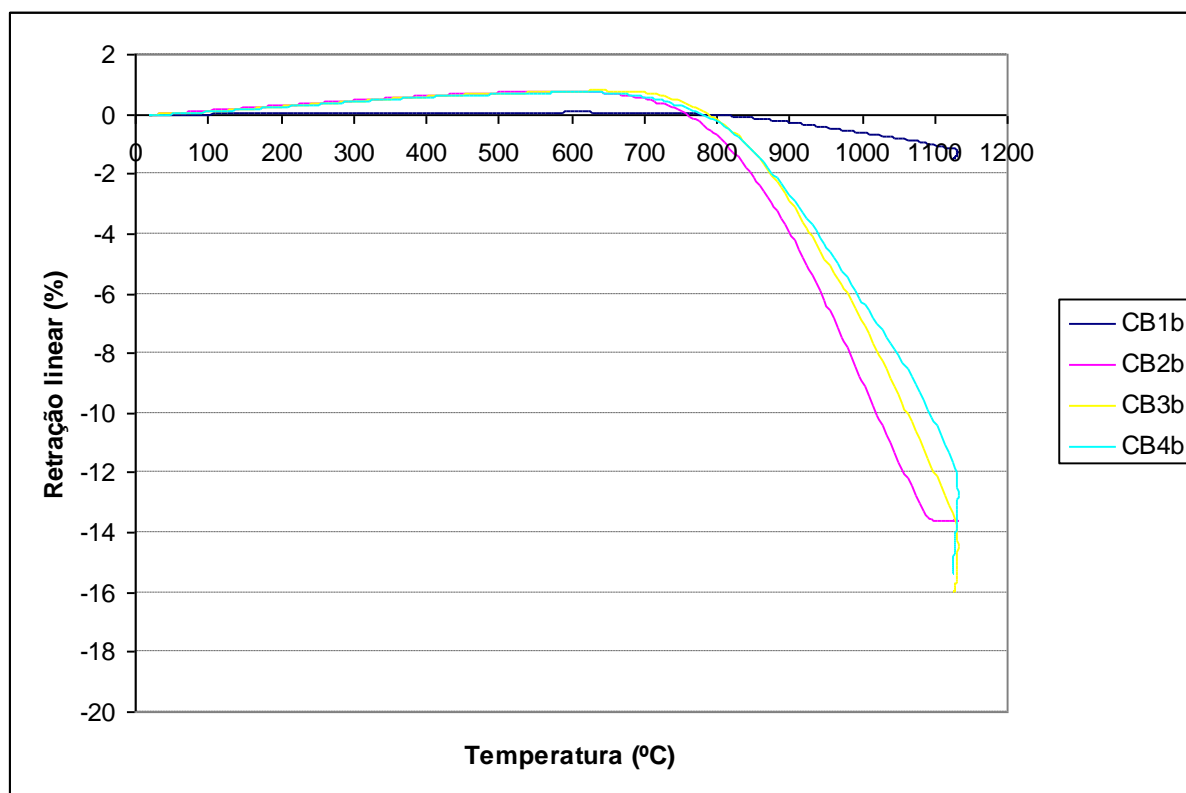


Figura 4.53– Variação dimensional durante ciclo de sinterização para os compósitos contendo partículas de grafite.

A figura 4.54 apresenta a variação dimensional durante ciclo de sinterização dos compósitos onde variou-se a concentração de h-BN e grafite. Pode-se observar que a menor quantidade de h-BN favorece uma menor retração linear dos compósitos (CB1a3b: 2,5% v/v de h-BN e 7,5% v/v de C).

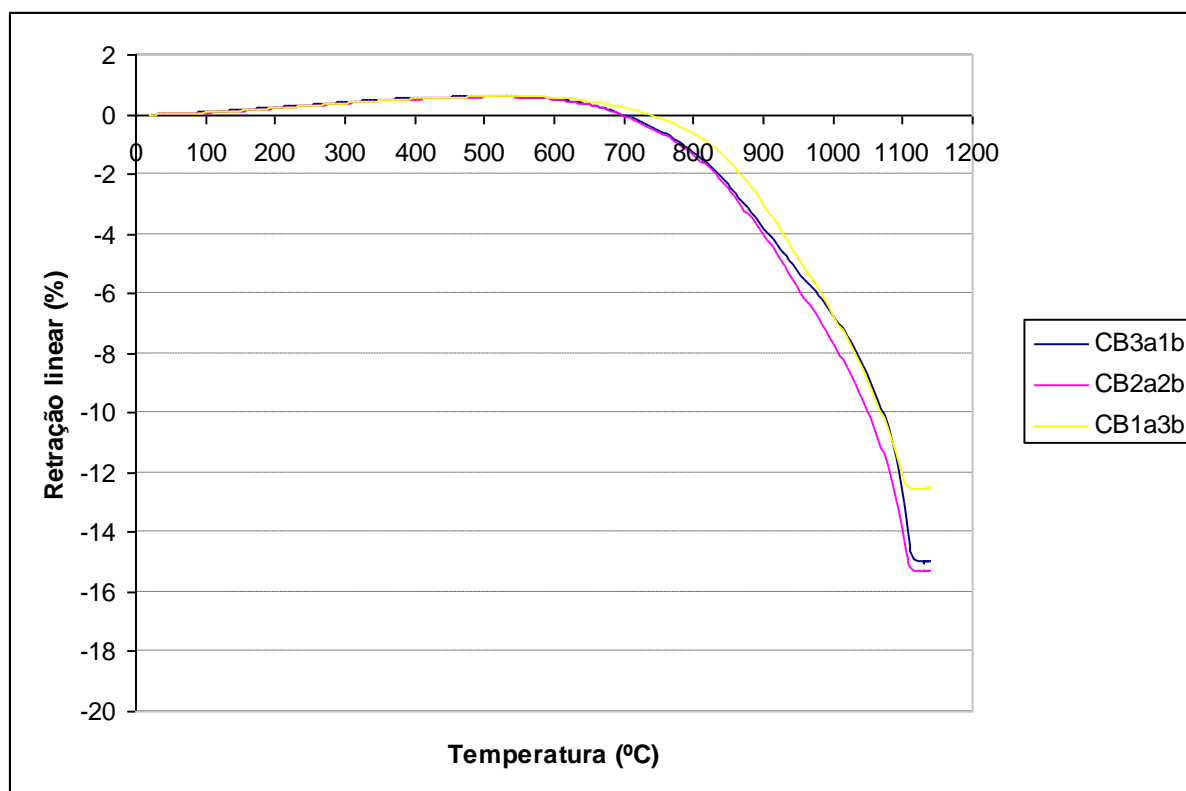


Figura 4.54– Variação dimensional durante ciclo de sinterização para os compósitos contendo partículas de h-BN e grafite.

#### 4.4.2.5 Sinterização das Amostras e Análise Microestrutural

A microestrutura dos compósitos sinterizados a 1150 °C em isoterma de 60 minutos são apresentados nas figuras 4.55, 4.56 e 4.57.

A figura 4.55 apresenta a microestrutura dos compósitos contendo partículas de h-BN, onde as regiões escuras representam as partículas de h-BN e poros. Pode-se verificar que um aumento na quantidade de partículas de h-BN no material, leva a uma descontinuidade da matriz.

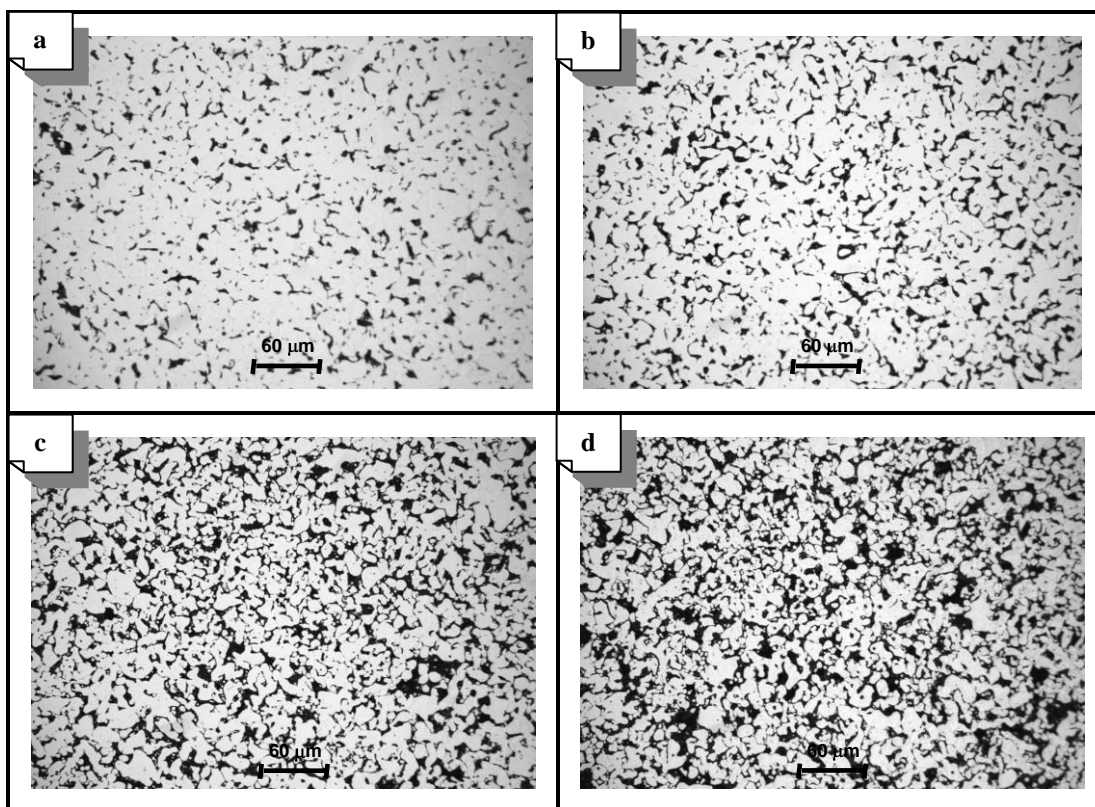


Figura 4.55- Microestrutura dos compósitos contendo partículas de h-BN sinterizados a 1150 °C em isoterma de 60 minutos: (a) CB1a, (b) CB2a, (c) CB3a e (d) CB4a. (200X MO).

A figura 4.56 apresenta a microestrutura dos compósitos contendo partículas de grafite, onde as regiões escuras representam grafite e poros. Embora as partículas de h-BN e grafite apresentem o mesmo tamanho e morfologia de partículas (aproximadamente 10 µm) e as mesmas características lubrificantes em decorrência de sua estrutura lamelar, os compósitos contendo grafite apresentaram uma microestrutura com matriz possuindo maior grau de continuidade e partículas de lubrificante sólido finamente disperso nesta microestrutura, exceto onde a quantidade de lubrificante foi muito alto, neste caso, a amostra CB4b (10% v/v de grafite).

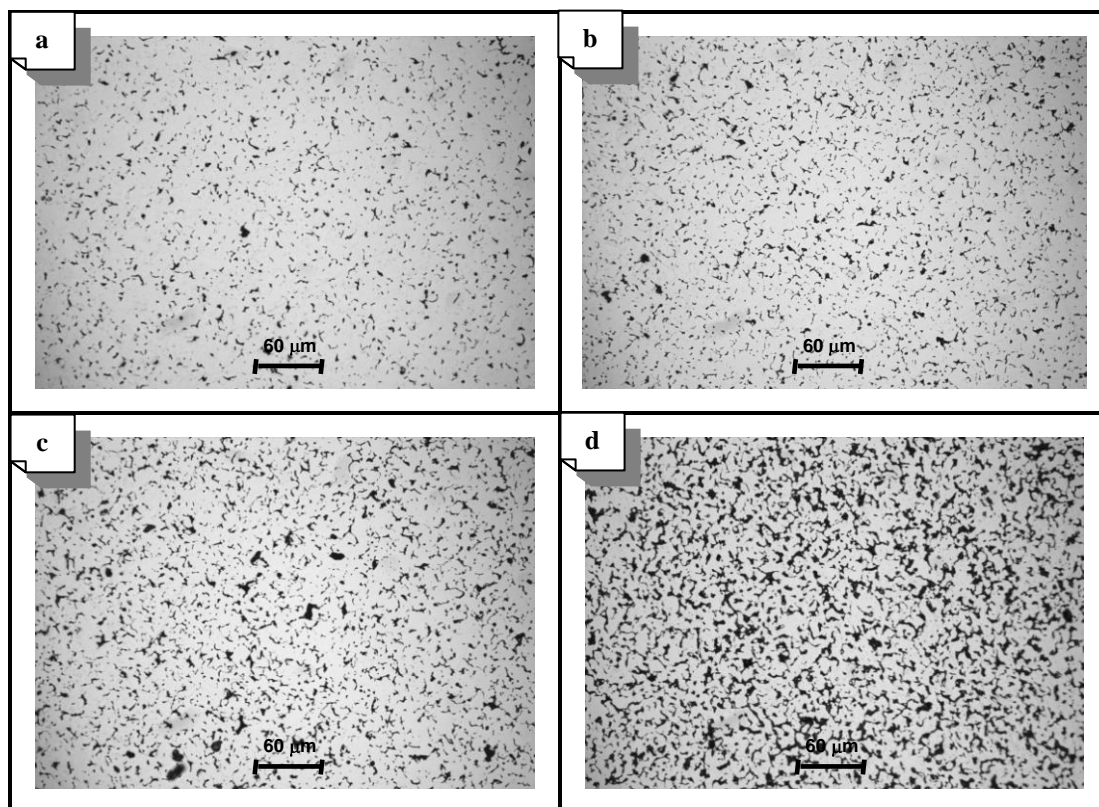


Figura 4.56- Microestrutura dos compósitos contendo partículas de C sinterizados a 1150 °C em isoterma de 60 minutos: (a) CB1b, (b) CB2b, (c) CB3b e (d) CB4b. (200X MO).

A figura 4.57 apresenta a microestrutura do compósito contendo partículas de h-BN e grafite. Pode-se observar que a adição de quantidades crescentes de lubrificante sólido de h-BN tende a produzir uma microestrutura com maior percentual volumétrico de poros (Figura 4.56-c)).

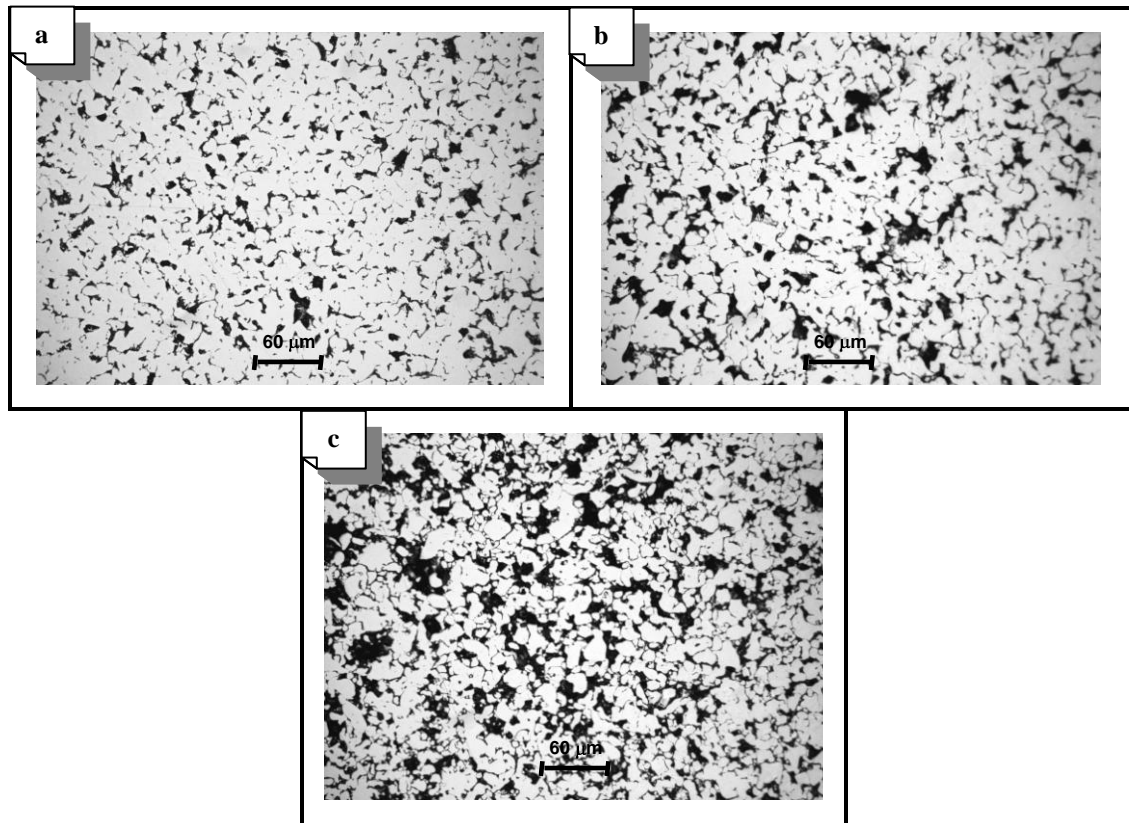


Figura 4.57- Microestrutura dos compósitos contendo partículas de h-BN e C sinterizados a 1150 °C em isoterma de 60 minutos: (a) CB1a3b, (b) CB2a2b e (c) CB3a1b. (200X MO).

Como resultado do alto percentual volumétrico de poros dos compósitos sinterizados a 1150 °C em isoterma de 60 minutos, foi realizada também sinterização na mesma temperatura, porém em isoterma de 180 minutos. A microestrutura dos compósitos sinterizados nesta temperatura são apresentadas nas figuras 4.58, 4.59 e 4.60.

A figura 4.58 apresenta a microestrutura dos compósitos contendo partículas de h-BN, onde as regiões escuras representam as partículas de h-BN e poros. Pode-se verificar portanto, que o maior tempo de sinterização promoveu maior descontinuidade da matriz metálica para teores crescentes de lubrificante sólido quando comparado à sinterização realizada em isoterma de 60 minutos.

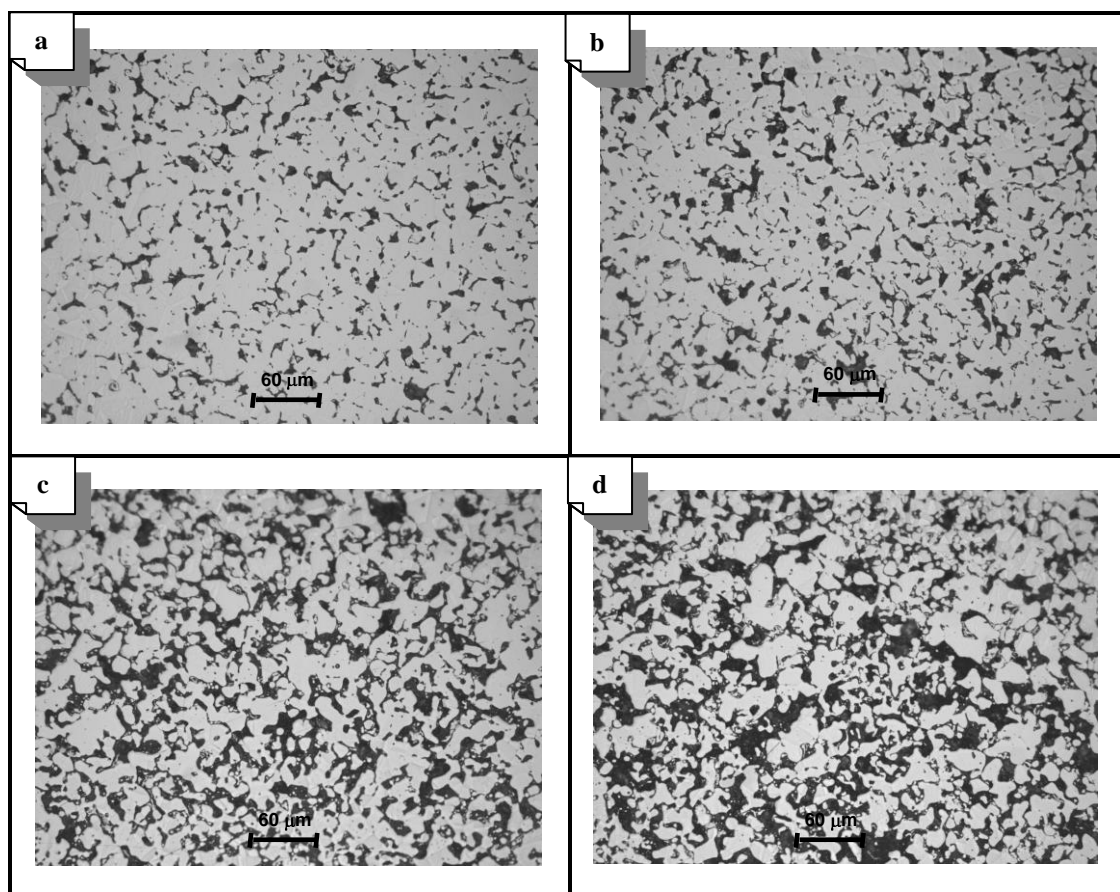


Figura 4.58- Microestrutura dos compósitos contendo partículas de h-BN sinterizados a 1150 °C em isoterma de 180 minutos: (a) CB1a, (b) CB2a, (c) CB3a e (d) CB4a. (200X MO).

A figura 4.59 apresenta a microestrutura dos compósitos contendo partículas de grafite, onde as regiões escuras representam grafite e poros. Os compósitos contendo partículas de grafite apresentaram efeito semelhante aos compósitos contendo partículas de h-BN, resultando em maior descontinuidade da matriz nesta condição de sinterização.

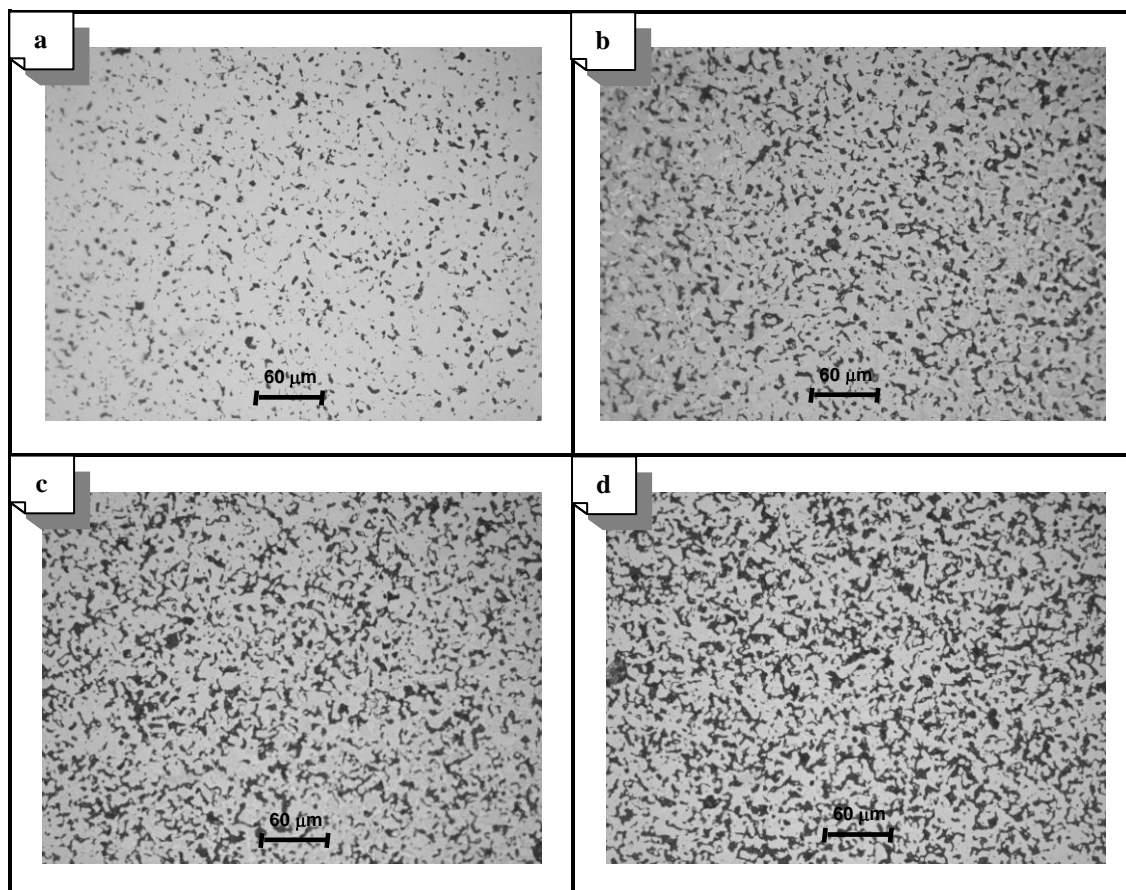


Figura 4.59- Microestrutura dos compósitos contendo partículas de C sinterizados a 1150 °C em isoterma de 180 minutos: (a) CB1b, (b) CB2b, (c) CB3b e (d) CB4b. (200X MO).



A figura 4.60 apresenta a microestrutura do compósito contendo partículas de h-BN e grafite. Pode-se observar que a adição de quantidades crescentes de lubrificante sólido de h-BN produz uma microestrutura com maior percentual volumétrico de poros (Figura 4.59-c)) porém, nas condições de sinterização em isoterma de 180 minutos resultou maior descontinuidade da matriz.

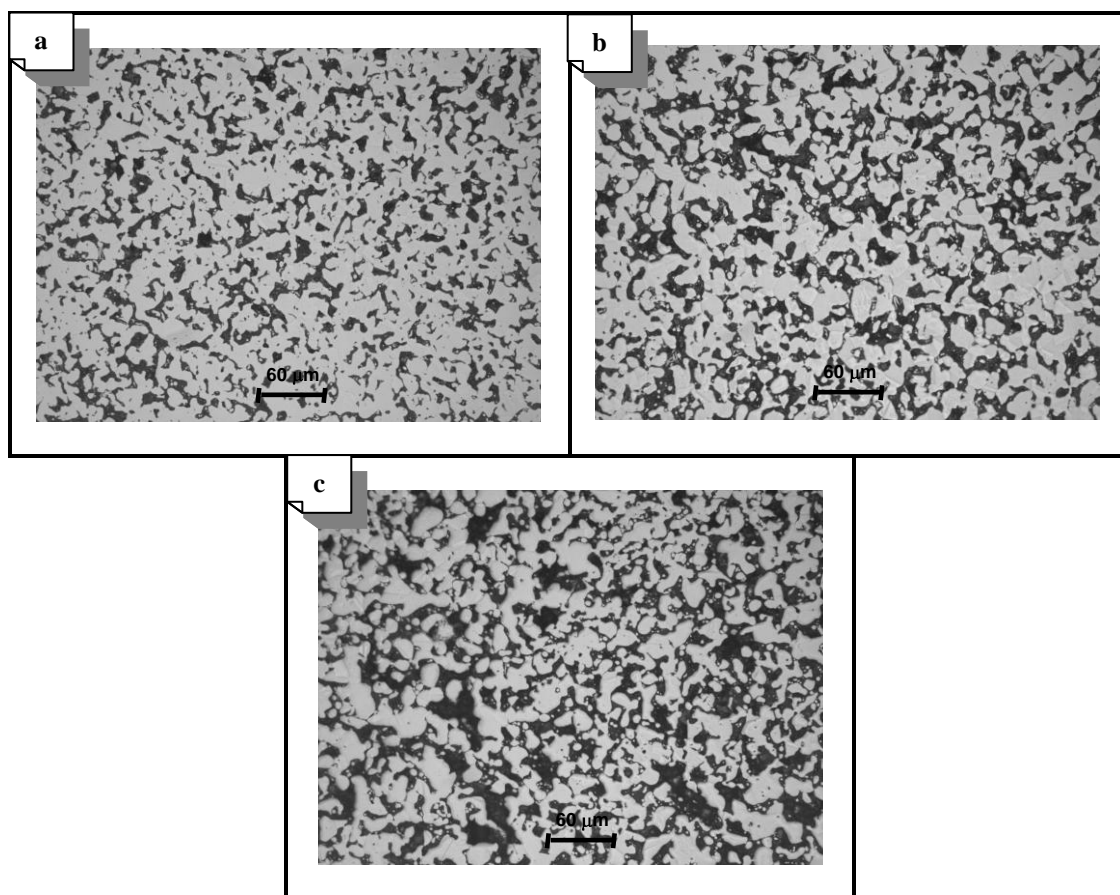


Figura 4.60- Microestrutura dos compósitos contendo partículas de h-BN e C sinterizados a 1150 °C em isoterma de 180 minutos: (a) CB1a3b, (b) CB2a2b e (c) CB3a1b. (200X MO).

Embora a densificação dos produtos seja ativada pela temperatura ou tempo, neste caso, a maior concentração volumétrica de poros em compósitos submetidos à sinterização em isoterma de 180 minutos é decorrente dos espaços vazios deixados pela matéria orgânica durante o ciclo de extração térmica, função do alto volume de polímero presente no *feedstock*. Estes espaços vazios deixados pelo ligante e a presença de lubrificante sólido entre as partículas metálicas, fazem com que não haja contato entre as partículas da matriz e conseqüentemente, o maior tempo de sinterização promoverá o maior grau de descontinuidade da matriz e dificultará a contração e densificação do compósito.

A tabela 4.17 apresenta a densidade dos corpos de prova sinterizados. Esta foi avaliada pelo método de Arquimedes (Imersão em água).

Tabela 4.17– Densidade média e desvio-padrão para os compósitos após sinterização isotérmica por 60 minutos.

Liga	Densidade média ( $\text{g/cm}^3$ ) $\pm$ desvio padrão
Ni-Fe-Cr-P (B)	7,19 $\pm$ 0,15
CB1a	7,06 $\pm$ 0,20
CB2a	6,42 $\pm$ 0,11
CB3a	4,75 $\pm$ 0,10
CB4a	4,23 $\pm$ 0,10
CB1b	7,07 $\pm$ 0,10
CB2b	6,50 $\pm$ 0,08
CB3b	5,93 $\pm$ 0,10
CB4b	5,51 $\pm$ 0,09
CB1a3b	5,60 $\pm$ 0,10
CB2a2b	4,81 $\pm$ 0,12
CB3a1b	4,07 $\pm$ 0,15

A liga apresentou densidade de 7,19 $\pm$ 0,15  $\text{g/cm}^3$ , ou seja, densidade relativa de aproximadamente 83% da densidade teórica.

Comparando-se à densidade dos compósitos contendo a fase lubrificante h-BN (CB1a a CB4a), a introdução de quantidades crescentes de lubrificante sólido faz com que a densidade final dos compósitos sinterizados diminua.

Com relação aos compósitos contendo a fase lubrificante grafite (CB1b a CB4b), a densidade dos sinterizados também diminui com a crescente concentração da fase lubrificante, porém a densidade foi um pouco maior em relação aos compósitos contendo a fase h-BN, o que pode ser explicado pela microestrutura dos compósitos.

Nos compósitos contendo as fases lubrificantes de h-BN e grafite (CB1a3b, CB2a2b e CB3a1b) foi observado uma diminuição de densidade para os corpos de prova cuja concentração de h-BN era maior.

Observa-se em todos os casos, que compósitos com concentrações de 2,5 e 5,0 % de fase lubrificante apresentaram densidade mais elevadas e próximas, independente do tipo de lubrificante sólido utilizado.

Considerando a baixa densidade dos materiais compósitos produzidos via moldagem de pós por injeção, não foram realizados ensaios mecânicos nas amostras. No entanto, foram realizados alguns ensaios preliminares para determinação do coeficiente de atrito no compósito contendo 5% v/v de grafite, visto os relevantes resultados alcançados em compósitos Ni/C compactados. A figura 4.61 apresenta o coeficiente de atrito próximo de 0,2 para o compósito Ni/C (CB3b com 5,0% v/v de grafite).

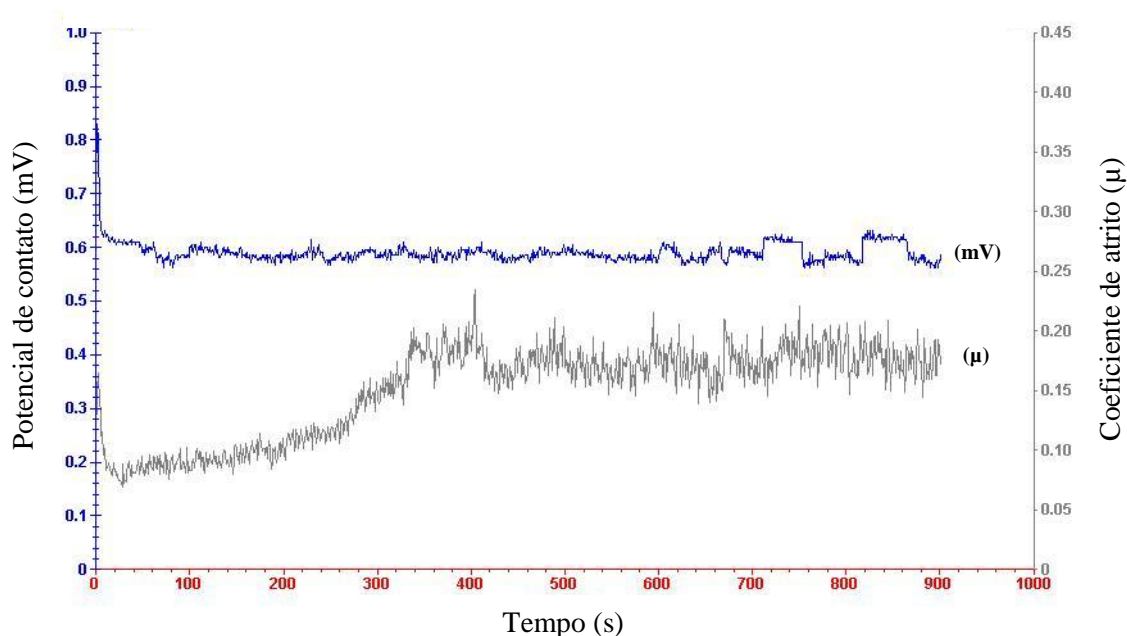


Figura 4.61- Evolução do coeficiente de atrito e potencial de contato para o compósito CB3b (5,0% v/v de grafite).

Os resultados obtidos para o coeficiente de atrito demonstram um elevado potencial das ligas contendo grafita. No entanto, um desenvolvimento maior deverá ser realizado, visando obter compósitos com menor porosidade e maior grau de continuidade da matriz metálica, o que poderá ser alcançado pela otimização da reologia do *feedstock* pelo uso de pós com morfologia mais adequada, que permitam o uso de menor fração volumétrica de ligantes orgânicos. Conforme German (1997b), carga sólida de aproximadamente 60% v/v é

considerada adequada para o processo PIM. Alguns ensaios realizados com pós de níquel carbonila de morfologia arredondada (INCO 4SP) mostraram que é possível obter uma carga sólida de aproximadamente 60% v/v, tanto para a liga metálica como para o compósito. As partículas esféricas tendem a escoar mais facilmente e facilitar a extração de ligantes.

## **CAPÍTULO 5- DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS**

O presente trabalho faz parte de um conjunto de temas que constituem uma linha de pesquisa que tem por finalidade o desenvolvimento de materiais de baixo coeficiente de atrito e elevada resistência mecânica, visando abrir os campos de aplicação para materiais autolubrificantes.

Um lubrificante sólido pode ser aplicado aos componentes de um par tribológico na forma de filmes/camadas depositadas ou geradas na sua superfície ou ainda, incorporado ao volume do material na forma de partículas dispersas na matriz, gerando materiais compósitos autolubrificantes.

No âmbito da presente trabalho, foi realizado o estudo de materiais compósitos autolubrificantes especificamente produzidos com matriz a base de ligas de níquel.

O uso de lubrificantes sólidos e o desenvolvimento de materiais de baixo coeficiente de atrito (materiais autolubrificantes) ainda é relativamente recente e portanto, uma série de conhecimentos necessitam ser gerados por pesquisa.

Somando o aprendizado gerado com os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho e os conhecimentos existentes na literatura, uma série de fatores podem ser discutidos como considerações finais da pesquisa com perspectiva de trabalhos futuros nesta área. Desta forma, a discussão sobre o tema se limita basicamente aos itens:

- Propriedades mecânicas da matriz metálica;
- Compatibilidade entre matriz e aditivo de lubrificante sólido durante sinterização;
- Fenômenos associados à adição/mistura de partículas de lubrificantes sólidos aos pós metálicos;
- Grau de continuidade da matriz metálica e livre caminho médio resultante entre as partículas de lubrificante sólido.

Para incorporar partículas de lubrificante sólido no volume de um material, existem teoricamente duas possibilidades: a) produzir o material compósito a partir de matéria-prima na forma de pós (processamento a partir de pós) e misturar partículas de lubrificantes sólidos

não solúveis e não reativas com os pós que formam a matriz do compósito; b) gerar as partículas de lubrificante sólido no interior do material por precipitação ou por reação entre componentes, mediante um tratamento térmico ou durante a sua fabricação primária (processo de fabricação primária).

Nas técnicas de processamento de materiais a partir de pós (metalurgia do pó e processamento cerâmico) é adicionado um pó de lubrificante sólido visando diminuir o atrito da mistura de pós e o atrito destas com o ferramental de conformação (compactação, injeção, extrusão, etc.). Neste caso, deseja-se que o lubrificante sólido forme um fino filme sobre as partículas do pó a serem compactadas, aumentando a eficiência de lubrificação e favorecendo a etapa de compactação. Trata-se de um lubrificante que é eliminado por aquecimento durante etapa de sinterização das peças compactadas a verde. No entanto, quando se mistura um lubrificante sólido não solúvel para a produção de um compósito autolubrificante, o lubrificante sólido também se espalha por cisalhamento em camadas sobre as partículas do pó da matriz, e desta forma, dificultando o contato metal-metal e parcialmente a sinterização. Como consequência, pode ocorrer dois problemas: a) a falta de contatos entre as partículas de pó da matriz devido a intercalação de um filme de fase não metálica e não solúvel, que diminui a retração do compactado durante a sinterização, podendo levar a um material excessivamente poroso e com menor resistência mecânica; b) a presença de um filme de lubrificante sólido não metálico e de baixa resistência ao cisalhamento, diminui o grau de continuidade da matriz levando também, a uma diminuição da resistência do compósito. Portanto, especial atenção deve ser dado a este fato, ou seja, é bastante complexo obter uma dispersão fina de partículas formando uma fase dispersa completamente descontínua no volume da matriz. A característica de baixa tensão de cisalhamento dos lubrificantes sólidos que favorecem a formação de uma tribocamada sobre a superfície da peça sinterizada durante serviço, pode ser desfavorável ao processo de sinterização, bem como, dificultar a obtenção de compósitos de elevada resistência mecânica.

Para a obtenção de um compósito que possa conciliar baixo coeficiente de atrito e elevada resistência mecânica, é necessário que a matriz do compósito possua um elevado grau de continuidade, ou seja, é necessário que a fase dispersa (no caso o lubrificante sólido) constitua uma fase descontínua. Desta forma, tanto o fato de que o aditivo (lubrificante sólido) não pode ser solúvel e nem reagir com a matriz, quanto o fato de que este tende a se espalhar por cisalhamento na etapa de mistura, ou ainda, na etapa de compactação dos pós, limitam bastante o conjunto de possibilidades de sucesso no desenvolvimento do material via mistura de fases, indicando maior oportunidade de se obter a microestrutura desejada para o

material compósito autolubrificante com alta resistência e dureza, via precipitação de partículas discretas de lubrificante sólido na matriz; opção não desenvolvida no presente trabalho experimental.

Considerando que o tema visou o desenvolvimento de compósito com matriz a base de níquel e a necessidade do uso de uma liga de elevada resistência e dureza, foi necessário dar grande ênfase ao desenvolvimento desta liga. Dentre as ligas de níquel desenvolvidas por metalurgia do pó na presente pesquisa, destacam-se àquelas que contém os elementos de liga Cr, Fe e P e aquelas contendo os elementos Si, Fe, Cr e C. No caso das ligas contendo os elementos Cr, Fe e P, dependendo do teor de fósforo, ocorre a formação de fase líquida que produz um completo rearranjo da fase de lubrificante sólido (Capítulo 4.3.1), resultando na redistribuição desta fase na forma de partículas dispersas no volume da matriz (eliminação de filmes entre as partículas da matriz). Desta forma, podemos, durante a etapa de sinterização com fase líquida, recuperar a condição desejada ao lubrificante sólido, ou seja, apresentar uma fase dispersa completamente descontínua no volume da matriz. No entanto, um estudo mais aprofundado deve ser realizado para otimizar o tamanho das partículas após a redistribuição via fase líquida, gerando um líquido com as características mais adequadas e no percentual mais correto para promover o efeito desejado sem causar o excessivo “*microstructural coarsening*” decorrente da presença de fase líquida no compósito sinterizado Ni-Fe-Cr-P (matriz) + h-BN (fase dispersa de lubrificante sólido), apresentado e discutido no capítulo 4.3.1.

Certamente, existe um tamanho apropriado das partículas da fase dispersa, bem como, um livre caminho médio apropriado entre elas que permite a obtenção de uma matriz metálica completamente contínua, resultando na melhor combinação entre coeficiente de atrito e resistência mecânica. Quais seriam os valores dos parâmetros citados é uma pergunta a ser respondida pela ciência chamada tribologia. Assim, a tarefa de desenvolver o material que possua baixo coeficiente de atrito e elevada resistência mecânica é interdisciplinar e não requer apenas conhecimentos de ciência dos materiais e metalurgia do pó, mas também conhecimentos relacionados ao comportamento mecânico e tribológico de materiais. Requisito indispensável é que se forme uma tribocamada na superfície do material durante serviço capaz de evitar o contato metal-metal e gerar um baixo coeficiente de atrito. Isto leva, adicionalmente, a necessidade do entendimento das reações químicas que podem ocorrer entre os materiais em contato do par tribológico.

## **CAPÍTULO 6- SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES**

### **Quanto ao desenvolvimento de liga de Níquel sinterizada para matriz do compósito**

- Pós de várias fases contendo elementos endurecedores (nitretos, carbetos e ferro-ligas) foram misturados com pó de níquel carbonila para obter uma liga durante sinterização. Como esperado, a sinterabilidade e as propriedades mecânicas são fortemente afetadas pelo tipo de aditivo (portador) utilizado na mistura de pós. Nas condições de processamento, os portadores AlN, CrN e WC não se dissolveram totalmente em solução para o desenvolvimento da liga.
- A liga contendo o portador Fe-Si em quantidade de 7% m/m, apresentou solubilização parcial do composto Fe-Si, alcançando dureza de aproximadamente 450 HV e densidade relativa de aproximadamente 94%.
- Maior homogeneidade e dureza foram obtidas quando portadores a base de ferro-ligas (Fe-Cr: 52% m/m de Cr e Fe-P: 15% m/m de P) foram utilizados como aditivo. Quantidades maiores de 0,3% m/m de fósforo na liga Ni-Cr-Fe-P levou a formação de fase líquida durante a sinterização, formada por fosfeto de níquel + ferro (Fe, Ni)<sub>3</sub>P. Como consequência, foi observada maior dureza, crescimento de grãos e menor resistência à tração (menor resistência à ruptura e alongamento).
- A composição da liga Ni-Cr-Fe-P foi a liga otimizada experimentalmente, alcançando dureza de aproximadamente 400 HV e densidade relativa de 94%, sendo selecionada como matriz para o desenvolvimento de material compósito.



**Quanto ao estudo preliminar da estabilidade/compatibilidade termodinâmica entre matriz e aditivos de lubrificante sólido**

- O dissulfeto de molibdênio reage com a matriz de níquel dificultando o desenvolvimento de compósitos Ni/MoS<sub>2</sub>. Durante a sinterização, há a formação de uma nova fase de dissulfeto de níquel (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) e o molibdênio entra em solução na matriz de níquel. Os resultados sugerem a não utilização de MoS<sub>2</sub> como lubrificante sólido em sinterizações sob temperatura de 1150 °C.
- Nos compósitos Ni/h-BN, a fase de lubrificante sólido apresentou-se inerte e homogeneamente distribuída na matriz após sinterização. A estabilidade das partículas de h-BN no compósito foi confirmada pela difratometria de Raio-X.
- A presença de grafite nos compósitos Ni/C também propiciou a estabilidade da fase de grafite após sinterização, em função da baixa solubilidade de carbono no níquel.
- Para o desenvolvimento dos compósitos de baixo coeficiente de atrito com matriz a base de ligas de níquel, o estudo passou a se limitar pela adição das fases de h-BN e grafite como lubrificante sólido.

**Quanto ao desenvolvimento de compósitos produzidos por compactação de pós**

- Quanto ao efeito da formação de fase líquida durante sinterização dos compósitos: A) o compósito da liga Ni-Fe-Cr-P cuja composição continha 0,3% m/m de fósforo apresentou dureza de aproximadamente 230 HV. As partículas de lubrificante sólido mantiveram seu tamanho original (10-20 µm) e a microestrutura apresentou baixa porosidade formada por poros pequenos uniformemente dispersos na matriz. B) O compósito da liga Ni-Fe-Cr-P cuja composição continha 0,75% m/m de fósforo apresentou dureza de aproximadamente 320 HV. Em função da formação de fase líquida durante a sinterização, houve a formação de aglomerados de partículas de lubrificante (50-100 µm) e uma microestrutura formada por uma matriz metálica contínua.

- A morfologia do tipo de lubrificante de h-BN afeta a densificação do compactado. As partículas do tipo HCPH, cuja morfologia se apresenta em aglomerados arredondados, favorecem o desenvolvimento de compósitos com redução da densidade, ou seja, maior teor de poros. As partículas do tipo AC6004, cujas partículas apresentam morfologia de plaquetas comportaram-se melhor frente aos resultados. Nas amostras ensaiadas, em teores de 10% v/v de ambos os lubrificantes na matriz de níquel, o lubrificante do tipo HCPH apresentou concentração de poros de 10%, enquanto o lubrificante do tipo AC6004, apresentou concentração de aproximadamente 5%. Foi selecionado o lubrificante sólido de nitreto de boro hexagonal do tipo AC6004 (morfologia de plaquetas).
- Quanto aos ensaios tribológicos, os compósitos contendo lubrificantes sólidos do tipo HCPH e AC6004 apresentaram coeficientes de atrito bastante semelhantes (entre 0,5 e 0,6).
- Compósitos com teores crescentes de lubrificante sólido tendem a apresentar baixa densidade, principalmente em quantidades superiores a 10% v/v de h-BN, comprometendo as propriedades mecânicas do compósito. Os compósitos com até 10% v/v de h-BN apresentaram durezas próximas de 350 HV. Isto sugere a utilização de teores iguais ou menores de 10% v/v de lubrificante sólido.
- Nos compósitos com teores de 3 e 5% v/v de h-BN, o coeficiente de atrito apresentou-se similar aos compósitos com quantidades de 10% em v/v de h-BN (entre 0,5 e 0,6).
- Compósitos de Níquel contendo h-BN e a fase grafite apresentaram dureza de aproximadamente 370 HV e uma microestrutura mais refinada em relação ao compósito sem grafite. O compósito apresentou baixo coeficiente de atrito (0,07), característico de lubrificação sólida eficiente, além de baixo desgaste, não formando uma cratera de desgaste definida durante os ensaios.

### Quanto ao desenvolvimento de liga de níquel e compósitos produzidos via moldagem de pós por injeção

- A morfologia dos pós empregados no processo tem influência direta sobre as propriedades reológicas da massa e sobre a carga sólida (percentual de pó metálico no *feedstock*). Em função da morfologia das partículas de níquel utilizadas no presente estudo, foi necessário utilizar alta carga de polímeros na mistura (aproximadamente 60% v/v), o que acarretou algumas particularidades como dificuldade de extração do ligante e alto grau de retração das peças na sinterização, necessitando maior controle durante processos de extração térmica e sinterização.
- Quanto à retenção de matéria orgânica observada durante etapa de extração térmica nas condições de processamento, o tamanho e morfologia das partículas do portador de Fe-P presente na liga não teve efeito na retenção do carbono, uma vez que misturas com teores crescentes de partículas de Fe-P apresentaram uma curva de distribuição granulométrica monomodal. Porém, o aumento do teor de fósforo pelo portador Fe-P (maior teor de Ferro), possibilita a retenção de carbono em produtos injetados pela formação da fase de  $\text{Fe}_3\text{C}$ , ou seja, o carbono resultante da decomposição térmica ineficiente é atraído pelo ferro durante a etapa de remoção térmica. Contudo, uma etapa de remoção térmica sob taxa de aquecimento mais lenta, favoreceu a retirada total do ligante.
- As ligas de níquel produzidas pela injeção de pós apresentaram tendência similar de evolução microestrutural das amostras produzidas por metalurgia do pó convencional. No entanto, as amostras produzidas por PIM apresentaram maior quantidade de poros, em virtude da alta concentração de ligante adicionado a mistura (60% v/v) e, por consequência, menor densidade e alta retração volumétrica (aproximadamente 50%). Por estas razões, a dureza medida das amostras obtidas por PIM foi aproximadamente 15% inferior às obtidas por metalurgia do pó convencional.
- Quanto às ligas (0,3% e 0,75% m/m de fósforo), os resultados mostraram que a formação de fase líquida a base de fosfetos (fase frágil) nos contornos de grão, juntamente com o maior tamanho de grão e maior tamanho dos poros da amostra

contendo 0,75% m/m de fósforo, proporcionaram uma queda na resistência à tração e na ductilidade do material, frente à amostra contendo 0,3% m/m de fósforo.

- O aumento do teor de lubrificante sólido (h-BN, grafite e mistura de ambos) na matriz de níquel proporciona a descontinuidade da matriz. Melhores resultados foram obtidos utilizando como lubrificante sólido, a grafite em concentrações de 2,5 e 5,0% v/v.

## CAPÍTULO 7- SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Em decorrência dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se sugerir uma série de estudos complementares, que podem levar ao aperfeiçoamento dos materiais compósitos de baixo coeficiente de atrito com matriz a base de ligas de níquel e do seu processo de fabricação, os quais sejam:

- Estudar sistematicamente a influência da fase líquida a base de fosfato na microestrutura dos compósitos obtidos por PIM contendo fase lubrificante de grafite e sua correlação com o coeficiente de atrito e desgaste.
- Estudar o processamento de ligas níquel por PIM, utilizando pós de níquel carbonila de morfologia arredondada (INCO 4SP-10) e a influência das características morfológicas deste pó no processamento da liga (preparação de *feedstock*, extração térmica e sinterização) e sua correlação com propriedades macroestruturais e mecânicas após sua sinterização.
- Estudo do comportamento tribológico quanto à análise das superfícies de desgaste e das tribocamadas formadas para compósitos contendo h-BN e grafite.

No que se refere a novas vias em relação a este trabalho:

- Estudo da reologia de misturas em diferentes sistemas ligantes, principalmente quanto à influência de lubrificantes sólidos durante preparação da massa de injeção.
- Estudo do comportamento tribológico em elevadas temperaturas dos compósitos contendo h-BN, visto ser atribuído ao h-BN a propriedade lubrificante e baixo coeficiente de atrito em altas temperaturas.

- Estudo da correlação das propriedades tribológicas de compósitos contendo h-BN e grafite, submetidos à ensaios sob baixas e altas temperaturas.
- Estudo dos diferentes comportamentos dos lubrificantes sólidos e suas diferenças interfaciais com a matriz metálica e habilidade em formar filmes na superfície do compósito.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAPU, G. **Plating and Surface Finishing**, p. 70-73, July 1995.

BARTONE, K; DAS, S.; LU, J.; GOLDENGERG, M.; OLSEN, D.; LASALLE, J. Aerospace Valve Flow Body in IN718 by Agar based Metal Injection Molding. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**, p. 688-694, 2001.

BEMIS, K.; BOGDANSKI, M. S.; DELLACORTE, C.; SLINEY, H. E. Effect of prolonged exposure to 750 °C air on the tribological performance of PM212: self-lubricating composites material. **Tribology Transactions**, v. 38, p. 745-756, 1995.

BOGDANSKI, M. S.; SLINEY, H. E.; DELLACORTE, C. The effect of processing and compositional changes on the tribology of PM212 in air. **Lubrication Engineering**, v. 51, p. 675-683, 1995.

BOOSER, E Richard. **CRC Handbook of lubricant and tribology**, 1993.

BOSE, A.; VALENCIA, J.J. Powder Injection moulding of Inconel 718 alloy. **Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials**. v. 3, p. 18-99, 1997.

CAMPBELL, M. E. **Solid lubricants - A Survey**. National Aeronautics and Space Administration, 1972.

CLAUSS, Francis J. **Solid lubricants and self-lubricating solids**. Academic Press, London, 1972.

DA SILVA SOBRINHO, A. S.; SPELLER, C. V.; AMORIN, J. Study of residual gas formed during plasma debinding of powder injection moulded parts. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, p. 94-98, 2006.

DANGSHENG, Xiong. Lubrication behavior of Ni-Cr-based alloys containing MoS<sub>2</sub> at high temperature. **Wear**, p. 1094-1099, 2001.

DELLACORTE, C. **The effect of counterface on the tribological performance of a high temperature solid lubricant composite from 25 to 650 °C.** NASA Technical Memorandum. 107183, April 22-26, 1996.

DELLACORTE, C.; SLINEY, H. E.; BOGDANSKI, M. S. **Tribological and mechanical comparison of sintered and HIPped PM212: high temperature self-lubricating composites.** NASA Technical Memorandum. 105379, May 4-7, 1992.

DING, C. H.; YANG, Z. M.; ZHANG, H. T.; GUO, Y. F.; ZHOU, J. N. Microstructure and tensile strength of PM304 composite. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, 2006a.

DING, C. H.; LI, P. L.; RAN, G.; TIAN, Y. W.; ZHOU, J. N. Tribological property of self-lubricating PM304 composite. **Wear**, 2006b.

EBENHOECH, J.; WOHLFROM, H. Control of composition and microstructure of injection molded steel parts using elemental powders. **Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials**, part 6, p. 95-102, 1995.

ERMANN, R. M.; BOSE, A. **Injection molding of metals and ceramics.** MPIF, USA, 1997.

FUNATANI K.; KUROSAWA, K. Composite coating improve engines. **Advanced Materials and Processes**, v.146, n. 6, p. 27-30, dec. 1994.

GALLO, A.; JORIO, I. de. Bearing produced by sintering metal powders with solid lubricants. **Powder Metallurgy**, v. 13, n. 25, 1970.

GERMAN, R. M. **Technological barriers and opportunities in powder injection molding.** *PMI*, v. 25, n. 4, p. 165-169, 1993.

GERMAN, R. M. GORNWALL, R. G. Global PIM industry of US\$ 2,1 billion predicted for 2010. **Metal Powder Report**, June, p. 14-16, 1997a.

GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice.** NY, 1996.

GERMAN, R. M.; BOSE, A. **Injection molding of metals and ceramics.** USA, 1997b.

GERMAN, R. M.; CORNWALL, R. G. Powder Injection Molding: year 2001 Market and Industry Report. **The International Journal of Powder Metallurgy**, v. 37, p. 40-44, 2001.



HU, S. C.; HWANG, K. S. Dilatometric Analysis of Thermal Debinding of Injection Moulded Iron Compacts. **Powder Metallurgy**, v. 43, n. 3, p. 239-244, 2000.

JOHNSON, J. L.; WESTCOT, E. J. Metal Injection molding of commercially Pure Nickel. **The International Journal of Powder Metallurgy**, v. 39, n. 8, p. 37-45, 2003.

KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R.; SOUZA, A. R.; FREDEL, M. C. WENDHAUSEN, P. A. P.; NASCIMENTO, R. M. **Process for removal of binders from parts produced by powder injection molding**. US Patent n. 6,579,493, 2003.

KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R.; SOUZA, A. R.; FREDEL, M. C. WENDHAUSEN, P. A. P.; NASCIMENTO, R. M. **Plasma process for removing a binder from parts obtained by powder injection molding**. European Patent Specification n. EP 1 230 056 b1, 2003

KLEIN, Aloisio Nelmo. **Untersuchungen zur herstellung und eigenschaften neuartiger Si-Mn-Legierter sinterstähle**. 1983. Tesis - Universität Karlsruhe, Deutschland.

KRYACHEK, V. M. Injection moulding (Review). **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 42, n. 7-8, p. 336-348, 2004.

KUMURA, Yohitsugu; WAKABAYASHI, Toshiaki; OKADA, Kazumi; WADA, Tetsuya; NISHIKAWA, Hiroshi. Boron Nitride as a lubricant additive. **Wear**, v. 232, p. 199-206, 1999.

LEE, S. H. *et al.* Effects os Binder and Termal Debinding Parameters on Residual Carbon in Injection Moulding of Nd(Fe,Co)B Powder. **Powder Metallurgy**, v. 42, n. 1, p. 41-44, 1999.

LELONIS, Donald A.; TERENSKO, Joseph W.; ANDERSEN, Cynthia M. **Boron Nitride Powder – A high Performance Alternative for Solid Lubrication**, GE Advanced Ceramic, 2003.

LEON, O. A.; STAIA, M. H.; HINTERMANN, H. E. High temperature wear of a electroless Ni-P-BN(h) composite coating. **Surface Coating and Technology**, v. 163-164, p. 578-584, 2003.

LEON, O. A.; STAIA, M. H.; HINTERMANN, H. E. Deposition of Ni-P-BN(h) composite autocatalytic coating. **Surface Coating and Technology**, v. 108-109, p. 461-465, 1998.

LEON, O. A.; STAIA, M. H.; HINTERMANN, H. E. Wear mechanism of Ni-P-BN(h)

composite autocatalytic coatings. **Surface Coating and Technology**, 200, p. 1825-1829, 2005.

LIU, Rutie; LI, Xibin. Effects of MoS<sub>2</sub> addition on the tribological characteristics of self-lubricating nickel-based materials. **Powder Metallurgy Technology**, v. 18, p. 31-34, January 2000.

LU, Jinju; YANG, Shengrong; WANG, Jimgbo; XUE, Qunji. Comparison on the microstructure and mechanical strength of a Ni-based alloy with and without 3wt.% CeF<sub>3</sub> addition. **Materials Science and Engineering**, p. 268-272, 1998.

LU. J.; XUE, Q.; WANG. J. OUYANG, J. The effect of CeF<sub>3</sub> on the mechanical and tribological properties of Ni-based Alloy. **Tribology International**, v. 30, p. 659-662, 1996.

LUDEMA, Kennet C. **Friction, wear and lubrication**. CRC Press: New York, p. 123-124, 1996.

MARTINS, S. T. **Estudo da viabilidade da extração de ligantes via plasma**. 1999. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

METALS HANDBOOK, Desk Edition, Metals Park, Ohio: ASM, 1985.

**Method for determination of density of compacted or sintered powder metallurgy products**. Standard test methods for metal powders and powder metallurgy products. MPIF n. 42. Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1998.

**Method for determination of microhardness of powder metallurgy materials**. Standard test methods for metal powders and powder metallurgy products. MPIF n. 51. Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1998.

**Method for preparation and evaluation metal injection molded debound and sintered tension test specimens – Small MIM Tensile**. Standard test methods for metal powders and powder metallurgy products. MPIF n. 50. Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1998.

NEVES, Julio Cesar Klein. **Manutenção do teor de carbono na sinterização por plasma Ar-H<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> de injetados em aço ao carbono baixa liga**. 1999. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

NOBREGA NETO, Severino Cesarino da, **Influência da introdução de fósforo na sinterização da liga Fe-7Ni produzida via moldagem de pós por injeção**. 2001, 155 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

OLIVEIRA, R. V. B. *et al.* Moldagem por injeção de pós cerâmicos: remoção da parafina e do polipropileno utilizados como veículo orgânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 3, p. 150-155, 2004.

PAVANATTI, H. C.; MUZART, J. L. R.; KLEIN, A. N. MALISKA, A. M. 15<sup>th</sup> Congresso Brasileiro de ciência e engenharia de Materiais (CBCIMAT 2002), RN, p. 2373-2379, 2002.

Projeto de Desenvolvimento de materiais de baixo coeficiente de atrito produzidos via moldagem de pós por injeção. Labmat-Lupatehc-Embraco, 2005.

PUSHPAVANAM, M.; NATARAJAN, S. R. **Metal Finishing**, p.97-99, June 1995.

SANTOS, M. A. **Estudo da remoção de ligantes orgânicos em amostras produzidas por injeção de pós metálicos usando descargas elétricas**. 2002. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SANTOS, M. A.; NEIVOK, M. P.; MALISKA, A. M.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. Plasma debinding and pre-sintering of injected parts. **Materials Research**. v. 7, p. 505-511, 2004.

SLINEY, H. E. High temperature solid lubricants. **Mech. Eng.**, v. 96, 1974.

SLINEY, H. E. Sliding contact PM212 bearings for service to 700 °C. **Tribology Transactions**, v. 40, p. 579-588, 1997.

SLINEY, H. E. Solid lubricant materials for high temperatures – A Review. **Tribology International**, v. 15, p. 303-315, 1982.

SLINEY, H. E.; DELLACORTE, C.; LUKASZEWICS, V. Tribology of PS212 coatings and PM212 composites for the lubrication of titanium 6Al-4V components of a stirling engine space power system. **Tribology Transactions**, v. 38, p. 497-506, 1995.

SLINEY, H. **Solid lubricants**. NASA Technical Memorandum. 102803, April 1991.

THUMMELER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. London:

Institute of Materials Carlton House Terrace London, 193.

WANG, Fu-Xing; WU, Yun-Xin; CHENG, Yin-Qian. Effects of solid lubricant  $\text{MoS}_2$  on the tribological behavior of hot-pressed  $\text{Ni/MoS}_2$  self-lubricating composites at elevated temperatures. **Tribology Transactions**, v. 39, p. 392-397, 1996.

WENDHAUSEN, P.; A. P.; FREDEL, M. C.; BINDER, C.; NASCIMENTO, R. M. **Industrial Plasma Reactor for MIM parts**. European Congress on Powder Metallurgy, France, 2001.

WU, Yunxin; WANG, Fuxing; CHENG, Yinqian; CHEN, Nanping. A study of the optimization mechanism of solid lubricant concentration in  $\text{Ni/MoS}_2$  self-lubricating composites. **Wear**, p. 64-70, 1997.

ZAPATA, W. C. **Aceros sinterizados con níquel y cobre**. 1985, Tese (Doutorado) – Universidade Politécnica de Madrid, Espanha.

ZHANG, H.; GERMAN, R. M.; BOSE, A. Wick debinding distortion of injection molded powder compacts. **The international Journal of Powder Metallurgy**, v. 26 n. 3, 1990.